Среднее профессиональное образование

О. Е. Саенко

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для средних специальных учебных заведений

Соответствует государственному образовательному стандарту, утвержденному Министерством образования РФ.

Ростов-на-Дону
«Феникс»
2009

УДК 546 (075.32)
ББК 24.4я723
КТК 155
С14

Саенко О.Е.

С14 Аналитическая химия : учебник для средних специальных учебных заведений / О.Е. Саенко. — Ростов н/Д : Феникс, 2009. — 309 [1] с. — (Среднее профессиональное образование).

ISBN 978-5-222-14930-0

Настоящий учебник составлен в соответствии с программой по аналитической химии для среднего профессионального образования и охватывает разделы качественного и количественного анализа. Качественный анализ катионов в книге дан в соответствии с кислотно-основной системой анализа. Классификация анионов дана по классической схеме деления в соответствии с растворимостью солей соответствующих кислот.

Учебник содержит изложение теоретических основ данной науки с учетом современных тенденций развития. Лабораторному практикуму по обнаружению индивидуальных ионов и анализу смеси ионов предшествует теоретическое введение, содержащее минимум знаний, который должен получить студент, так как аналитические определения основаны на знании закономерностей протекания химических процессов в растворе. В конце каждой главы учебника приведены вопросы и задачи, решение которых должно способствовать более глубокому изучению материала и организации самостоятельной работы студентов. Таблицы, необходимые для решения задач, даны в «Приложении».

Теоретические разделы, содержащиеся в настоящем пособии, могут быть также рекомендованы для студентов при изучении общей и неорганической химии.

ISBN 978-5-222-14930-0

УДК 546 (075.32)
ББК 24.4я723

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия занимается разработкой методов анализа и исследования различных объектов, изучением качественного и количественного состава вещества. Объектами исследования аналитической химии могут быть вещества как различной структурной сложности (атомы, молекулы, ионы, сложные вещества и др.), так и различной химической природы (органические, неорганические). Аналитические исследования находят в данное время применение в различных областях естественных наук и промышленности. Без современных методов анализа был бы невозможен синтез новых химических соединений. Ни один технологический процесс, основанный на применении химических веществ или их превращениях, ни один эксперимент в смежных областях науки (биохимии, экологии, геологии и др.) не обходятся без применения методов аналитической химии, поэтому количество таких методов очень велико. Все методы по природе изучаемых параметров химической системы подразделяются на химические, физические и физико-химические. Последние носят название инструментальных методов. Химический анализ является неотъемлемой частью химической науки, поэтому историю его развития следует соотносить с периодизацией последней. Можно выделить следующие периоды накопления химических знаний: предалхимический (с начала развития цивилизации

до IV в. н. э.), алхимический (с IV по XVI вв. н. э.), период объединения химии (XVI — XVIII вв. н. э.), период количественных законов (первые 60 лет XIX в.) и современный период. В древности химический анализ применялся для исследования руд, сплавов, изделий из драгоценных металлов. Основным инструментом анализа в древние времена служили весы; первыми использование равноплечных коромысловых весов начали проводить египтяне и греки. Арабские и среднеазиатские алхимики значительно усовершенствовали весы, арабы взвешивали вещества с точностью до 5 мг. В книгах Сабит Ибн-Корра «Книга о Карастуне» и Абд ар-Рахмана Хазини «Весы мудрости» (1121 г.) дано подробное описание различных конструкций весов (в том числе гидростатических) и методов взвешивания. Впервые один из способов физико-химического анализа, а именно измерение плотности системы золото-серебро, был использован знаменитым греческим ученым Архимедом (287—221 г. до н. э.). Он решил в 240 г. до н. э. задачу, заданную ему сиракузским царем Гиероном Младшим, о количестве серебра в царской короне, предположив, что при введении более легкого металла — серебра — в золото плотность последнего должна измениться. В период алхимии и ятрохимии получает развитие пробирный анализ сухим и мокрым путем. В 1637 г. в Стокгольме была создана «Королевская химическая лаборатория», в которой шведский ученый химик и металлург Урбан Иерне проводил анализ минералов и сплавов. В XVIII в. быстрое развитие промышленности вызвало необходимость исследования состава новых источников сырья — руд, минералов, солей и разработку новых методов исследования. Вследствие этого практически все исследователи этого периода занимались химическим анализом (Г. Бургаве, А. Маргграф, Т. Бергман, К. Шееле, Я. Берцелиус, М.Г. Клапрот, Л.Н. Воклен, Т.Е. Ловиц). Им известны были чувствительные индивидуальные и групповые реактивы для обнаружения тех или иных веществ, обладающих определенными характерными свойствами. Использование групповых реактивов — кислот, щелочей, сероводорода и др. — дало возможность разработать систематический ход анализа сложных смесей. В этот период экспериментальный метод исследования обогащается новыми средствами — усовершенствованными весами, термометром, микроскопом и ареометром — для изучения состава и свойств веществ. Применение физических приборов в практике химического анализа позволило устанавливать характерные физические константы и специфические свойства различных веществ, на основе которых можно было отличать одно соединение от другого. При этом особенно широко использовали значения плотностей металлов, солей, кислот и т. д. XVIII в. дал много классических образцов качественного и количественного анализа. Определение количественного состава различных химических соединений, участвующих в реакциях, приобрело решающее значение, так как позволяло составить материальный баланс химических реакций. К 1784 г. Ф.К. Ахард приготовил первый платиновый тигель, что позволило проводить анализ труднорастворимых минералов. С 1795 г. в практику аналитических исследований внедряется метод объемного анализа, основы которого были разработаны французским химиком Ф. Декруазилем. В 1806 г. он изобрел измерительный инструмент, названный им алкалиметром, который начали применять при кислотно-основном титровании. В учебнике К.Р. Фрезениуса (1846 г.) был подробно описан гравиметрический (весовой) анализ. Метод основывался на количественном выделении нужного вещества в осадок, высушивании, прокаливании и взвешивании. В современный период появилось большое количество физических и физико-химических методов анализа — хроматография, масс-спектральный, рентгеновские, ядерно-физические, атомно-адсорбционный, фотометрические и др. Созданы методы ло-

кального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа; повысилась точность и экспрессность исследования.

Аналитическая химия традиционно делится на два раздела: качественный и количественный анализ. Количественный анализ определяет количественное соотношение между элементами, входящими в состав молекулы анализируемого вещества, содержание примесей, влажность и т. д. В зависимости от массы сухого вещества или объема раствора анализируемого вещества различают следующие методы анализа (табл. 1).

Таблица 1

Старое название	Новое название*	Количество анализируемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1 – 10	10 – 100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05 – 0,5	1 – 10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	$0{,}001 - 10^{-6}$	$0{,}1 - 10^{-4}$
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^{-4} - 10^{-6}$
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	$10^{-9} - 10^{-12}$	$10^{-7} - 10^{-10}$

**Приняты секцией аналитической химии IUPAC в 1955 г.*

Глава 1
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Раздел 1
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

§ 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Химическая идентификация (обнаружение) — это установление вида и состояния фаз молекул, атомов, ионов и других составных частей вещества на основе сопоставления экспериментальных и соответствующих справочных данных для известных веществ. Идентификация является целью качественного анализа. В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают элементный, молекулярный, изотопный и фазовый анализ. При идентификации обычно определяется комплекс свойств веществ: цвет; фазовое состояние; плотность; вязкость; температуры плавления, кипения и фазового перехода; растворимость в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях; образование кристаллов определенной формы и др. Чаще всего обнаружение элементов основано на фиксировании внешних изменений,

происшедших в результате химической реакции анализируемого вещества с каким-либо другим веществом. Вещество, используемое для химической идентификации, называется реагентом, а реакция, в результате которой происходит химическая идентификация, аналитической реакцией. Химический анализ вещества проводят двумя способами: «сухим путем» или «мокрым путем».

Анализ «сухим путем» подразделяется на *пирохимический анализ* и *анализ методом растирания*. К пирохимическому методу относятся получение окрашенных перлов и реакции окрашивания пламени.

Получение окрашенных перлов основано на способности ряда солей и оксидов металлов при растворении в расплавленной фосфорной соли $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ или буре $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ образовывать стекла (перлы), окрашенные в определенный цвет. По окраске стекла возможно определение элемента, входящего в состав исследуемого вещества. Например, присутствие соединений хрома приводит к окрашиванию перла в изумрудно-зеленый цвет, кобальта — интенсивно-синий цвет и т. д. Для получения перлов берут платиновую проволочку, один конец которой согнут в ушко, а второй впаян в стеклянную трубочку, накаливают в пламени газовой горелки и погружают в горячем состоянии в любую из вышеописанных солей. Часть соли расплавляется около горячей проволочки и остается на ушке. Приставшую соль осторожно, при постепенном нагревании, сплавляют в бесцветный перл. Затем, не давая остыть, прикасаются к исследуемому веществу. После этого повторно накаливают перл в пламени горелки до полного растворения взятого вещества и отмечают цвет перла в горячем и холодном состоянии.

Реакции окрашивания пламени основаны на термическом разложении солей при внесении их в пламя горелки: при вы-

сокой температуре образующиеся ионы восстанавливаются в атомы металлов, пары которых и окрашивают пламя. Например, соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия — в розово-фиолетовый, кальция — в оранжево-красный, меди — в зеленый и т. д. Данный метод в первую очередь дает хорошие результаты с летучими солями (хлоридами, карбонатами и нитратами). Нелетучие соли также могут быть исследованы этим методом, но при предварительной обработке концентрированной соляной кислотой для перевода их в летучие хлориды. Для проведения испытания платиновую или нихромовую проволоку, впаянную в стеклянную палочку, предварительно нагревают в пламени горелки. Затем на проволочку помещают анализируемое вещество, которое вносят в пламя горелки и следят за появлением окраски пламени. К недостаткам этого метода относится то, что при одновременном присутствии нескольких ионов, способных окрашивать пламя, окраска одного из ионов способна маскировать окраску соединений других элементов. Например, если исследуемая смесь веществ содержит соединения стронция, бария, кальция, причем соли стронция содержатся в большем количестве, то малиновая окраска пламени от соединений стронция некоторое время будет подавлять окраску, вызываемую солями бария и кальция. Но, так как соединения стронция обладают большей летучестью, в дальнейшем зеленая окраска пламени от солей бария и оранжево-красная от солей кальция становятся уже различимыми. Данный метод быстрый, чувствительный, но вследствие вышеуказанного недостатка его применяют при предварительных испытаниях или в качестве дополнительной реакции.

Метод растирания применяется в первую очередь для анализа руд и минералов в полевых условиях. Согласно методике анализа исследуемое твердое вещество помещают в фарфоровую ступку и растирают с примерно равным коли-

чеством твердого реагента, по окраске полученного вещества судят о наличии определяемого иона. Например, для открытия иона кобальта несколько кристалликов $CoCl_2$ растирают с кристалликами роданида аммония NH_4CNS. При этом смесь синеет вследствие образования комплексной соли:

$$CoCl_2 + 4NH_4CNS = (NH_4)_2[Co(CNS)_4] + 2NH_4Cl.$$

Анализ «мокрым способом» — это химические реакции, протекающие в растворах электролитов. Анализируемое вещество предварительно растворяют в воде или других растворителях, при этом молекулы этих веществ подвергаются диссоциации. Поэтому анализ сводится к определению ионов (катионов и анионов). Химическая идентификация вещества базируется в основном на реакциях осаждения, комплексообразования, окисления и восстановления, нейтрализации, при которых происходит выпадение белого или окрашенного осадка, изменение цвета раствора или выделение газообразных веществ с характерным запахом или цветом. Например:

выпадение осадка:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

изменение цвета раствора:

$$FeCl_3 + 3NH_4SCN = \underset{\text{раствор кроваво-красного цвета}}{Fe(SCN)_3} + 3NH_4Cl$$

выделение газа:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3\uparrow + H_2O.$$

Проведение анализа «мокрым путем» возможно *миллиграмм-методом*. По способу выполнения данный метод делится на микрокристаллоскопический и капельный анализы:

Микрокристаллоскопическое исследование проводится с помощью микроскопа. На предметном стекле проводится реакция взаимодействия капли исследуемого вещества с каплей

реагента; в результате реакции образуются кристаллы, по их форме и окраске судят о наличии того или иного иона. Например, для определения ионов кальция каплю исследуемого раствора приводят во взаимодействие с каплей серной кислоты, образование характерных игольчатых кристаллов гипса $CaSO_4$ подтверждает наличие иона кальция. Однако кристаллы того или иного вещества принимают характерную для них форму только при определенных условиях кристаллизации. В первую очередь к ним относится скорость роста кристаллов, поэтому следует не смешивать исследуемый раствор и реагент на предметном стекле, а нужно соединять между собой капли реагентов при помощи тонкой стеклянной палочки или кусочком волокна, чтобы растворенные вещества могли медленно диффундировать из одной капли в другую. Также форма кристаллов может измениться в присутствии посторонних ионов, что является главным затруднением при выполнении данного анализа.

Капельный метод основан на использовании капиллярных и адсорбционных явлений в волокнах фильтровальной бумаги. Вследствие различной степени адсорбции компонентов раствора волокнами фильтровальной бумаги и неодинаковой скорости адсорбции, при нанесении капли раствора на полоску фильтровальной бумаги происходит разделение ионов по концентрическим зонам, где последние могут быть обнаружены чувствительными и характерными ионами. Благодаря фильтрующему действию бумаги, облегчается разделение ионов, так как образующееся в отдельных реакциях малорастворимое вещество задерживается в капиллярах бумаги, а растворимые продукты двигаются дальше. Правила выполнения капельных реакций следующие: при помощи стеклянной трубочки, оттянутой на конце в капилляр, набирают такое количество исследуемого раствора, которое удерживается капиллярными силами. Затем вертикально по-

ставленную трубочку плотно прижимают к горизонтально расположенному листку рыхлой фильтровальной бумаги, на которой при этом образуется круглое пятно. В центр образовавшегося пятна аналогичным способом помещают каплю реактива, и тогда, в зависимости от растворимости получающегося соединения, образуется большое или маленькое окрашенное пятно. В некоторых случаях требуются предварительная обработка бумаги реагентом и высушивание. В данном методе используют реакции, в результате которых образуются характерные цветные капли на бумаге. Примером может служить реакция открытия катиона алюминия ализарином: на фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого раствора и обрабатывают парами аммиака; после этого на то же место помещают каплю насыщенного спиртового раствора ализарина и снова обрабатывают парами аммиака. В присутствии алюминия на фиолетовом фоне появляется красновато-розовое пятно.

§ 2. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Важным условием правильного проведения анализа является чувствительность. Чувствительной называется такая реакция, при помощи которой можно открыть минимальное количество вещества или иона из наименьшего объема раствора. Количественно чувствительность характеризуется тремя взаимосвязанными параметрами:

1) открываемым минимумом m;
2) предельной концентрацией $C_{пред}$ или предельным разбавлением $V_{пред}$;
3) минимальным объемом предельно разбавленного раствора.

Открываемый минимум — наименьшая масса вещества, которая может быть обнаружена данной реакцией; выражается в микрограммах (1 мкг = 10^{-6} г = 10^{-3} мг). Чем меньше открываемый минимум, тем более чувствительна реакция. Предельной концентрацией открываемого вещества называют отношение одной весовой части (1 г) определяемого вещества или иона к наибольшей массе или объему растворителя; выражается в г/мл и показывает, при какой наименьшей концентрации раствора данная реакция позволяет однозначно открывать исследуемый ион. Например, предельная концентрация катиона калия K^+, осаждаемого в виде желтого кристаллического осадка $K_2[PtCl_6]$ из одной капли анализируемого раствора, равна 1:10 000. Это означает, что катион калия еще можно обнаружить в виде $K_2[PtCl_6]$ в водном растворе, содержащем 1 г K^+ в 10 000 мл. Но если концентрация меньше, чем 1:10 000, то обнаружить его в виде данного осадка в одной капле исследуемого раствора невозможно. Величина, обратная предельной концентрации, называется предельным разбавлением.

$$V_{пред} = \frac{1}{C_{пред}}$$

$V_{пред}$ показывает, в каком объеме водного раствора содержится 1 г определяемого иона. Выражается в мл/г. Например, предельное разбавление, допускаемое при обнаружении K^+ в виде $K_2[PtCl_6]$ из одной капли раствора, равно 10 000, т. е. объем раствора, содержащий 1 г ионов калия, не может быть разбавлен в этом случае больше, чем до 10 000 мл. Реакция будет тем чувствительнее, чем меньше предельная концентрация или чем больше предельное разбавление. Минимальным объемом предельно разбавленного раствора называется объем раствора, содержащий открываемый минимум определяемого иона.

Открываемый минимум, предельная концентрация, минимальный объем и предельное разбавление взаимосвязаны:

$$m = C_{пред} \cdot V_{мин} \cdot 10^6 \text{ мкг},$$

или

$$m = \frac{V_{мин} 10^6}{C_{пред}}.$$

Чувствительность реакции определяется также временем, в течение которого протекает реакция. Более чувствительной является та реакция, в которой реагент взаимодействует с определяемым ионом за более короткий промежуток времени. Например, катион магния Mg^{2+} можно открыть несколькими способами, в том числе действием гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 в присутствии гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl и карбонатом натрия Na_2CO_3. Оказалось, что образование белого кристаллического осадка фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$ происходит быстрее, чем основного карбоната магния $(MgOH)_2CO_3$; следовательно, первая реакция более чувствительная.

§ 3. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

На результат качественного определения оказывают большое влияние условия проведения реакций, в первую очередь реакция среды и температура; pH в первую очередь влияет на процессы образования осадка: осадки, растворимые в щелочах, не выпадут при $pH > 7$, растворимые в кислотах — в кислой среде; а также может определять чувствительность реакции. Например, при окислении смеси, содержащей Cl^-, Br^-, I^-, перманганатом калия $KMnO_4$ чувствительность реакции повышается по мере увеличения концентрации ионов водорода. При pH = 5 1 M $KMnO_4$ окисляет только I^- до I_2, не оказывая влияния на остальные ионы, при pH = 3 окисляет также Br^- до Br_2, а при $pH < 1$ окисляется и Cl^- до Cl_2. Необходимое значение pH создается прибавлением к раствору кислоты или щелочи. Изменение температуры реакции (нагревание) может увеличивать скорость реакции, но одновременно повышает растворимость осадков и тем самым понижает чувствительность реакции. Поэтому целый ряд качественных реакций проводят на холоде. Например, при проведении качественной реакции на катион натрия с использованием дигидроантимоната калия KH_2SbO_4 обнаружение может пройти только в нейтральной среде на холоде, так как кислоты разлагают реактив, в щелочной среде и в горячих растворах осадок NaH_2SbO_4 растворяется с образованием средней соли.

Некоторые реакции протекают в нужном направлении только при соблюдении определенной последовательности добавления реактивов. При изменении порядка смешения исследуемого раствора и реактивов чувствительность реакции может резко измениться, и необходимый результат не будет достигнут. Например, открытие ионов магния производится реакцией с гидрофосфатом натрия, который с солями магния в присутствии раствора аммиака NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl образует белый кристаллический осадок фосфата магния и аммония $MgNH_4PO_4$.

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + H_2O.$$

Эта реакция удается лишь при последовательном выполнении следующих операций: к небольшому количеству раствора соли магния приливают столько раствора NH_4Cl, чтобы последующее прибавление NH_4OH не вызвало выпадения белого аморфного осадка $Mg(OH)_2$, после этого по каплям приливают разбавленный раствор гидрофосфата натрия и после каждой капли реактива взбалтывают содержимое пробирки. Таким образом при изменении порядка приливания реактивов

может образоваться белый аморфный осадок $Mg(OH)_2$. При сильно щелочной реакции (pH > 10) может образоваться мало характерный осадок фосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$.

В некоторых случаях повысить чувствительность можно введением постороннего иона. Так, при определении ионов кобальта в виде синего кристаллического осадка тетророданомеркурата кобальта $Co[Hg(SCN)_4]$ реакция не идет при малых концентрациях ионов кобальта. Но при добавлении небольшого количества ионов цинка Zn^{2+} сразу же происходит выпадение голубого осадка, состоящего из смеси $Zn[Hg(SCN)_4]$ и $Co[Hg(SCN)_4]$. Это явление называется соосаждением. Однако повышение чувствительности не всегда дает положительный эффект: можно принять небольшие загрязнения реагента данным ионом за наличие обнаруживаемого иона в исследуемом объекте. Для того, чтобы избежать подобной ошибки, проводят контрольный, так называемый «холостой», опыт с данным реагентом в отсутствие исследуемого раствора.

Следовательно, для правильного проведения качественного анализа недостаточно подобрать реагент, необходимо также знать условия проведения реакции, теоретическую основу протекания реакций в растворах (теорию электролитической диссоциации, водородный показатель среды, химическое равновесие и т. д.) и свойства самого реагента. В соответствии с вышесказанным, особое внимание при качественных определениях следует обратить на чистоту применяемых реактивов, так как данный фактор определяет чувствительность реакции, поэтому дадим характеристику этому понятию. Элементарное вещество или соединение содержит основной (главный) компонент и примеси (посторонние вещества). Если примеси содержатся в очень малых количествах, то их называют «следами». Термины отвечают молярным долям в %: «следы» — 10^{-3} — 10^{-1}; «микроследы» —

10^{-6} — 10^{-3}; «ультрамикроследы» — 10^{-9} — 10^{-6}; «субмикроследы» — $< 10^{-9}$. Вещество называется высокочистым при содержании примесей не более 10^{-4} — 10^{-3} % (молярные доли) и особо чистым (ультрачистым) при содержании примесей ниже 10^{-7} % (молярные доли). Следует отметить, что определение степени чистоты часто зависит от наименьшей суммарной концентрации примесей, которую удается обнаружить. Например, спектрально чистыми называются вещества, примеси в которых можно определить спектральными методами.

Выпускаемые реактивы для проведения аналитических реакций подразделяются на 6 квалификаций: 1) технические; 2) очищенные; 3) чистые (ч); 4) чистые для анализа (ч. д. а); 5) химические чистые (х. ч.); 6) особо чистые (ос. ч.). Особо чистые реактивы содержат наименьшее количество примесей. Для большинства аналитических работ могут применяться реактивы «ч. д. а.» и «х. ч.».

Повышения чувствительности можно также добиться выпариванием раствора; предварительным осаждением в виде малорастворимого соединения с последующим растворением его в подходящем растворителе; экстракцией исследуемых соединений органическими растворителями; дистилляцией; избирательной адсорбцией на твердом веществе (адсорбенте) и т. д.

§ 4. СПЕЦИФИЧНОСТЬ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Аналитические реакции характеризуются специфичностью. Специфичными или избирательными называют такие реакции и реактивы, при помощи которых можно открыть ион в присутствии других ионов. Примерами таких реакций

и реактивов могут служить реакция открытия иона Ba^{2+} хроматом калия K_2CrO_4, которая сопровождается образованием осадка ярко-желтого цвета; реакция открытия иона Fe^{3+} реактивом роданида аммония NH_4SCN с образованием раствора кроваво-красного цвета. Чем меньше число ионов, вступающих в реакцию с данным реактивом, тем более избирательным является реактив. Для оценки влияния посторонних ионов на характерную реакцию используют предельное отношение, которое рассчитывается как отношение концентрации определяемого иона к концентрации постороннего иона. Предельное отношение показывает, при каком весовом соотношении определяемого иона и постороннего иона можно обнаружить определяемый ион данной реакцией, и является мерой специфичности реакции Например, микрокристаллоскопическая реакция на ион свинца действием йодида калия KI в присутствии ионов меди возможна только в том случае, когда концентрация ионов Cu^{2+} превышает концентрацию ионов Pb^{2+} не более чем в 25 раз. Предельное соотношение для данной реакции равно: $Pb^{2+} : Cu^{2+} = 1 : 25$. В случае, когда концентрация постороннего иона превышает предельное соотношение, применяют маскирование путем связывания в прочные комплексные соединения. Так, при одновременном присутствии в исследуемом растворе ионов никеля Ni^{2+} и железа Fe^{3+} обнаружению ионов никеля реактивом Чугаева в аммиачной среде мешает образование коричнево-бурого осадка $Fe(OH)_3$. Поэтому ионы железа маскируют путем прибавления фторида натрия, при этом образуются комплексные ионы $[FeF_6]^{3-}$.

Анализ, основанный на применении специфической реакции, называется дробным. Данным методом можно открывать ионы в любой последовательности из отдельных небольших порций исследуемого раствора. Но, к сожалению, строго специфических реактивов, т. е. способных реагировать только

с одним ионом, известно немного, чаще реактивы действуют с несколькими ионами. Такие реактивы и реакции называются общими. Например, ионы NH^{4+} и K^+ с гексанитрокобальтатом (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дают осадки желтого цвета, а с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$ — белого цвета. Если же реагент дает сходные реакции с целой группой ионов, он является групповым реагентом. Например, соляная HCl и серная H_2SO_4 кислоты, хлорид бария $BaCl_2$, нитрат серебра $AgNO_3$. Поэтому полный анализ многокомпонентной смеси можно провести, применив систематический метод анализа. Систематический ход анализа — это определенная последовательность открытия ионов, находящихся в смеси. Для упрощения проведения систематического анализа ионы, составляющие смесь, разделяют на группы, используя сходство или различия их свойств. Затем из группы выделяют определенные ионы, которые открываются характерными для них реакциями. Реакции, характерные для одного иона, называются частными. Для разделения ионов на группы применяют различные методы: осаждение ионов в виде малорастворимых соединений; восстановление ионов металлами в соответствии с их нормальными окислительно-восстановительными потенциалами; избирательная адсорбция ионов и др.

§ 5. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНОВ

Разделение на группы можно проводить в соответствии с различными системами анализа, которые позволяют идентифицировать элементы в форме тех или иных ионов. Например, в основе сульфидной системы анализа лежит растворимость сульфидов, хлоридов и карбонатов катионов (табл. 2).

Таблица 2

Сульфидная система классификации катионов

Группа катионов	I	II	III		IV	
			А	Б	А	Б
Характеристика группы	Сульфиды и карбонаты растворимы в воде	Сульфиды растворимы в воде, карбонаты — нет	Сульфиды или образующиеся вместо них гидроксиды растворимы в разбавленных кислотах		Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	
			Гидроксиды амфотерны	Гидроксиды неамфотерны	Сульфиды нерастворимы в Na_2S	Сульфиды растворимы в Na_2S
Катионы	Na^+, K^+, NH_4^+	Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}	As (III, V), Sb (III, V), Sn^{2+}, Sn (IV), Hg^{2+}
Групповой реагент	Нет	$(NH_4)_2CO_3$	$(NH_4)_2S$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl		H_2S в присутствии HCl	

Растворимость солей и гидроксидов катионов, лежащая в основе аналитической классификации, как и все другие свойства катионов, функционально связана с положением соответствующих элементов в периодической системе.

Катионы *s*-элементов, обладающие 2- и 8-электронным внешним слоем (Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и др.), являются слабыми поляризаторами и почти не поляризуются сами. При взаимодействии подобных катионов с сульфид-ионами не происходит заметной деформации электронных оболочек. Такие катионы, как правило, не образуют труднорастворимых в воде сульфидов и относятся к I и II аналитическим группам. Катионы Ag^+, Hg^{2+}, As (III), As (V), Sn^+, Sb (III), Pb^{2+}, Bi^{3+} и др., обладающие многоэлектронным внешним слоем (18 и 18 + 2), являются сильными поляризаторами и в то же время легко поляризуются сами. При взаи-

модействии подобных катионов с легко деформируемыми электронными оболочками сульфид-ионов происходит сильная поляризация обоих ионов и значительная деформация их внешних электронных оболочек. В соответствии с этим все катионы, обладающие внешней электронной структурой 18 $\bar{e}$ или (18 + 2 $\bar{e}$) как правило, образуют сульфиды с очень малыми значениями констант растворимости и потому принадлежат к IV и V аналитическим группам.

Катионы с переходной электронной структурой, т. е. с незаконченным 18-электронным внешним слоем (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и др.), занимают промежуточное положение. Являясь сравнительно сильными поляризаторами, они в то же время заметно поляризуются сами и потому при взаимодействии с сульфид-ионами дают труднорастворимые сульфиды. Эти катионы образуют III аналитическую группу. Их сульфиды имеют значительно большие значения констант растворимости, чем катионы IV и V групп.

Таким образом, сульфидная классификация катионов, основанная на признаке, имеющем на первый взгляд чисто практический характер, ни в коей мере не случайна, а связана с электронной конфигурацией атомов и ионов.

В данном учебнике как основа рассматривается кислотно-основной метод, основанный на различном отношении катионов к кислотам и щелочам (табл. 3).

Таблица 3

Кислотно-основная система классификации катионов

	Аналитическая группа	Характеристика групп	Групповой реагент	Характер получаемых соединений
1	2	3	4	5
I	K^+, Na^+, NH_4^+	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Не имеет	Раствор K^+, Na^+, NH_4^+

1	2	3	4	5
II	Ag^{+}, Pb^{+2}, Hg_2^{+2}	Хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах	2 н. раствор HCl	Осадки AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2
III	Ba^{+2}, Sr^{+2}, Ca^{+2} (Pb^{+2})	Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах	2 н. раствор H_2SO_4	Осадки $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ ($PbSO_4$)
IV	Al^{+3}, Cr^{+3}, Zn^{+2}, Sn^{+2}, Sn^{+4}, As^{+3}, As^{+5} (Sb^{+3})	Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи	Избыток 4 н. раствора NaOH или KOH	Раствор AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^-, SnO_3^{-2}, AsO_3^{-3} (SbO_3^{-3})
V	Mg^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Bi^{+3}, Sb^{+3}, Sb^{+5}	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи	Избыток 25%-ного раствора NH_4OH	Осадки $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $HSbO_2$, $HSbO_3$
VI	Cu^{+2}, Hg^{+2}, Cd^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты	Избыток 25%-ного раствора NH_4OH	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$, $[Hg(NH_3)_4]^{+2}$, $[Cd(NH_3)_4]^{+2}$, $[Co(NH_3)_4]^{+2}$, $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$

Анионы обычно классифицируют по растворимости солей или по окислительно-восстановительным свойствам. Наиболее часто применяемой является классификация в зависимости от растворимости их бариевых и серебряных солей. Исследуемые анионы подразделяются в этом случае на 3 группы (табл. 4).

Таблица 4

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
1	2	3	4
I	SO_4^{-2}, SO_3^{-2}, CO_3^{-2}, PO_4^{-3}, SiO_3^{-2}	Хлорид бария $BaCl_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически нерастворимы в воде

1	2	3	4
II	Cl^-, Br^-, I^-, S^{-2}	Нитрат серебра $AgNO_3$ в присутствии HNO_3	Соли серебра практически нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте
III	NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

Практические занятия по качественному анализу предполагают проведение семинаров по теоретическим вопросам соответствующего раздела, ознакомление с частными реакциями изучаемых ионов, самостоятельное решение аналитической задачи (определение состава неизвестной смеси), оформление результатов в виде протокола. Примеры заполнения лабораторного журнала:

Лабораторная работа № ___

Частные реакции на катион ____

Реагент	Уравнение реакции	Наблюдения	Вывод

Контрольная задача на смесь катионов __ группы

№	Исследуемое вещество	Реагент	Наблюдения	Вывод	Состав осадка	Состав раствора

Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение аналитической химии.
2. Что является предметом изучения аналитической химии?
3. Что понимают под аналитической реакцией, реагентом? Приведите примеры.

4. Как классифицируются примеси в химических реагентах?
5. В чем сущность анализа, проводимого «сухим» и «мокрым» путем?
6. В чем разница между макро-, полумикро- и микрометодами? Назовите преимущества полумикрометода.
7. Приведите примеры реакции окрашенных перлов.
8. В чем заключается метод растирания?
9. Какова последовательность операций микрокристаллоскопического исследования?
10. Что такое специфические реакции и реактивы? Приведите примеры специфических реакций. Объясните значение специфических реакций и реактивов в анализе смеси катионов.
11. Что понимают под чувствительностью аналитической реакции? Дайте определение открываемому минимуму и предельной концентрации.
12. Какими методами можно повысить чувствительность аналитической реакции? Приведите примеры.
13. Охарактеризуйте дробный и систематический ход анализа.
14. На чем основана кислотно-основная классификация катионов?
15. На чем основана классификация анионов?
16. Открываемый минимум ионов Bi^{3+} с β-нафтиламином составляет 1 мкг. Минимальный объем раствора соли висмута равен 0,001 мл. Вычислить предельную концентрацию раствора.

   Ответ: 1 : 1000 г/мл.
17. Для определения чувствительности реакции на ион $Pb(NO_3)_2$, содержащий 1 г Pb^{2+} в 1 л. Было найдено, что при разбавлении этого раствора в 14 раз реакция удается.

Определить открываемый минимум и предельную концентрацию при условии, что она удается с каплей раствора объемом $9,8 \cdot 10^{-4}$ мл.

Ответ: 0,07 мкг; 1 : 14000 г/мл.

18. Для открытия катиона K^+ действием $Na_3[Co(NO_2)_6]$ взято 2 мг анализируемого вещества. Открываемый минимум равен 4 мкг K^+. Определить массовую долю K^+ в анализируемом веществе.

   Ответ: 0,2 %.

§ 6. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС КАК ОСНОВА КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Аналитическая реакция должна протекать быстро и быть специфической и чувствительной. Как известно, скорость химической реакции определяется концентрацией реагирующих веществ в соответствии с законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению активностей реагирующих веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов. Для разбавленных растворов коэффициенты активности ≈ 1 и активности равны концентрации. Запишем математическое выражение данного закона для химической реакции

$$mA + nB = C + D;$$

$$\mathcal{V} = k \cdot a_A{}^m \cdot a_B{}^n = k \cdot f_A \cdot [A]^m \cdot f_B \cdot [B]^n, \text{ или}$$

$$\mathcal{V} = k\,[A]^m \cdot [B]^n,$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости.

Пример. Вычислить, во сколько раз увеличивается скорость реакции

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

при увеличении концентрации реагентов в системе в 2 раза?

Решение. Запишем уравнения закона действия масс для исходного состояния системы до (V_1) и после увеличения давления (V_2):

$$V_1 = k\,[NH_4OH] \cdot [HCl];$$

$$V_2 = k\,(2[NH_4OH]) \cdot (2[HCl]).$$

Найдем отношение этих скоростей:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{k \cdot 4 \cdot [NH_4OH] \cdot [HCl]}{k \cdot [NH_4OH] \cdot [HCl]} = 4.$$

Следовательно, при повышении концентрации в системе в два раза скорость реакции увеличивается в 4 раза.

При составлении уравнения закона действия масс следует учитывать агрегатные состояния веществ, а также их количество. Концентрация твердых веществ, а также веществ, находящихся в реакционной зоне в избытке, принимается за постоянную величину и входит в константу скорости. Например, скорость гидролиза эфира в разбавленных водных растворах

$$CH_3COOCH_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_3OH$$

зависит только от концентрации эфира, так как вода в реакционной зоне находится в избытке и ее концентрация принимается за постоянную величину.

Реакции аналитической химии в большинстве обратимы. Обратимой называется химическая реакция, которая протекает как в прямом, так и в обратном направлении. Следовательно, если реакция обратима, необходимо знать условия для более полного проведения реакции. Воспользуемся законом действия масс для обратимой реакции:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD.$$

Скорость прямой реакции равна:

$$V_{пр} = k_{пр} \cdot a_A{}^a \cdot a_B{}^b = k_{пр} \cdot f_A \cdot [A]^a \cdot f_B \cdot [B]^b.$$

Скорость обратной реакции равна:

$$V_{обр} = k_{обр} \cdot f_A \cdot a_A{}^a \cdot f_B \cdot a_B{}^b = k_{обр} \cdot f_A \cdot [C]^c \cdot f_B \cdot [D]^d.$$

Химическое равновесие наступает при равенстве скоростей прямой и обратной реакции. Следовательно:

$$V_{пр} = V_{обр}.$$

Если равны левые части уравнений, равны и правые части:

$$k_{пр} \cdot f_A \cdot [A]^a \cdot f_B \cdot [B]^b = k_{обр} \cdot f_A \cdot [C]^c \cdot f_B \cdot [D]^d.$$

Сгруппируем подобные члены уравнения:

$$\frac{k_{пр}}{k_{обр}} = \frac{f_C \cdot [C]^c \cdot f_D \cdot [D]^d}{f_A \cdot [A]^a \cdot f_B \cdot [B]^b}.$$

Отношение двух констант есть величина постоянная, называемая константой равновесия:

$$\frac{k_{пр}}{k_{обр}} = K_{равн}.$$

Следовательно,

$$K_{равн} = \frac{f_C \cdot [C]^c \cdot f_D \cdot [D]^d}{f_A \cdot [A]^a \cdot f_B \cdot [B]^b}.$$

Для разбавленных растворов:

$$K_{равн} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Константа равновесия обратимой реакции равна отношению произведений концентраций продуктов реакции и концентраций исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

Пользуясь константой равновесия, можно управлять состоянием химического равновесия, рассчитывать выход продуктов реакции и т. д.

Пример. Для реакции было взято 2 моль NaCl и 1 моль H_2SO_4. При каких концентрациях установится химическое уравнение обратимой реакции

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl,$$

если константа равновесия равна 0,8?

Решение. Запишем уравнение константы равновесия для данной реакции

$$K_{равн} = \frac{[NaHSO_4] \cdot [HCl]}{[NaCl] \cdot [H_2SO_4]}.$$

Задача сводится к определению равновесных количеств (концентраций) реагирующих веществ через константу равновесия. Из уравнения реакции видно, что 1 моль NaCl реагирует с 1 моль H_2SO_4 и образуется по 1 моль продуктов реакции. Предположим, что в реакции израсходовано *x* моль хлорида натрия, следовательно, образовалось по *x* моль гидросульфата натрия и соляной кислоты. Тогда равновесные концентрации веществ в смеси равны

$[NaHSO_4] = x$ $[HCl] = x$

$[NaCl] = 2 - x$ $[H_2SO_4] = 1 - x$

Подставляя эти значения в выражение константы равновесия, получим:

$$K_{равн} = \frac{x^2}{(2 - x) \cdot (1 - x)} = 0{,}8.$$

Решение данного квадратного уравнения дает $x = 0{,}6$ моль.

Ответ. При достижении химического равновесия количества реагирующих веществ в смеси составят:

$[NaHSO_4] = 0{,}6$ моль, $[HCl] = 0{,}6$ моль,

$[NaCl] = 1{,}4$ моль, $[H_2SO_4] = 0{,}4$ моль.

§ 7. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Водные растворы солей, кислот и оснований проводят электрический ток. Подобные вещества называют *электролитами*. Они являются ионными проводниками электрического тока (проводниками второго рода). Очевидно, что при растворении в воде эти вещества подвергаются каким-то глубоким изменениям, которые и обусловливают электропроводность получаемых растворов. Для объяснения свойств растворов была разработана в 1887 г. *теория электролитической диссоциации*, автором которой является С.Аррениус.

Согласно этой теории, при растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительные и отрицательные ионы. Положительно заряженные ионы называются катионами, а отрицательно заряженные — анионами:

$$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-.$$

Процессу *диссоциации* подвергаются вещества только с сильно полярными или ионными связями, а механизм диссоциации зависит от типа связи.

Перешедшие в раствор ионы остаются связанными с молекулами воды и образуют *гидраты*, а в случае неводного растворителя — *сольваты*.

Процесс диссоциации является обратимым, т. е. сопровождается процессом *моляризации* и в растворе устанавливаются равновесные концентрации ионов и молекул, при постоянных условиях не изменяющиеся во времени.

Для количественной характеристики электролитической диссоциации было введено понятие степени диссоциации. Отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита, называется *степенью диссоциации* α. По степени диссоциации в

растворах все электролиты делятся на сильные ($\alpha > 0,03$) — растворы H_2SO_4, HCl, HNO_3, KOH, соли; слабые электролиты ($\alpha < 0,03$) — растворы CH_3COOH, $Cu(OH)_2$.

Степень диссоциации увеличивается с разбавлением и для некоторых электролитов с увеличением температуры.

В общем виде для бинарного электролита процесс диссоциации можно записать в следующем виде:

$$AB \leftrightarrow A^+ + B^-$$

Константа равновесия этого процесса, называемая *константой диссоциации*, будет равна:

$$K_Д = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

Обозначим через C исходную концентрацию электролита, а через α степень диссоциации, тогда равновесные концентрации ионов будут равны $[A^+] = [B^-] = C \cdot \alpha$, а концентрация непродиссоциированных молекул будет $C - C \cdot \alpha$. Подставим эти значения в уравнение для константы диссоциации:

$$K_Д = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C - C \cdot \alpha} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Полученное уравнение — аналитическое выражение *закона разведения* Оствальда. Для слабых электролитов $\alpha << 1$ (0,05), и это уравнение примет вид:

$$K_Д = C \cdot \alpha^2 = \frac{\alpha^2}{V} \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K_Д}{C}}$$

где $V = 1/C$ — разбавление.

Пример. Вычислить степень диссоциации 0,1 М раствора муравьиной кислоты HCOOH, если константа диссоциации кислоты равна $2 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Воспользуемся законом разбавления Оствальда для разбавленных растворов

$$K_Д = C \cdot \alpha^2, \text{ отсюда } \alpha = \alpha = \sqrt{\frac{K_Д}{C}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 0,047$$

Константа диссоциации является функцией температуры. Изменение константы диссоциации (увеличение или уменьшение) нередко может происходить до какой-то температуры, а затем начинает изменяться в обратном направлении. Так, например, диссоциация муравьиной кислоты максимальна при 24,4 °С, уксусной — при 22,5 °С.

§ 8. ТЕОРИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Теория Аррениуса оказалась неприменимой для объяснения поведения растворов сильных электролитов. В растворах слабых электролитов взаимодействие ионов друг с другом относительно невелико вследствие их незначительной концентрации. А сильные электролиты в растворах диссоциированы полностью, и вследствие этого концентрация ионов велика. Поэтому свойства таких растворов существенно зависят от степени взаимодействия входящих в их состав ионов как друг с другом, так и с полярными молекулами растворителя. Для объяснения поведения сильных электролитов была разработана в 1923 г. *теория сильных электролитов*, авторами которой являются П. Дебай и Г. Хюккель. В соответствии с этой теорией каждый произвольно выбранный ион в растворе окружен так называемой *ионной атмосферой*. В состав ионной атмосферы входят катионы и анионы (рис. 1). Однако преобладают ионы, противоположные по знаку заряда центральному иону. Все ионы в растворе равноправны, поэтому каждый из них является центральным ионом и одновременно входит в состав ионной атмосферы другого

иона. За счет теплового движения ионы, входящие в состав ионной атмосферы, постоянно меняются местами с ионами, находящимися за ее пределами, т. е. ионная атмосфера имеет динамический характер.

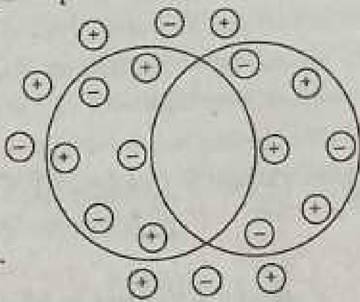


Рис. 1. Модель ионной атмосферы

Пользуясь теорией Дебая и Хюккеля можно объяснить поведение растворов сильных электролитов, например уменьшение электропроводности с увеличением концентрации. При увеличении концентрации электролита плотность заряда ионной атмосферы растет, а ее средний радиус уменьшается. Это повышает энергию взаимодействия центральных ионов с их ионными атмосферами, что вызывает уменьшение подвижности ионов. Понижение электропроводности вызвано тем, что вследствие тормозящего действия межионных сил соответствующий электролит проводит ток так, как будто не все молекулы распались на ионы, а лишь часть их, равная α. На основании электропроводности раствора, как и в случае слабых электролитов, можно вычислить константу диссоциации α, но эта величина будет представлять собой не истинную, а кажущуюся степень диссоциации.

Для учета электростатического взаимодействия между ионами было введено понятие активности электролита (иона). *Активность* электролита (иона) — эффективная, кажущаяся его концентрация, с которой он действует при химических ре-

акциях. Активность учитывает не только взаимодействие ионов между собой, но и взаимодействие растворенного вещества с растворителем, и многие другие факторы.

Активность (a) связана с концентрацией (С) следующим уравнением:

$$a = f \cdot c,$$

где f — коэффициент активности.

Коэффициент активности характеризует степень отклонения растворов сильных электролитов от свойств идеальных растворов. В сильно разбавленных растворах электролитов $f \approx 1$ и $a \approx c$. Коэффициент активности зависит от общего ионного состава раствора и концентрации ионов. Поэтому его величина для одного и того же иона будет иметь разное значение в растворах электролитов разного состава.

В настоящее время не существует методов экспериментального определения коэффициентов активности отдельных ионов, практически определяют средний коэффициент активности для катионов и анионов по формуле:

$$f^{\pm} = \sqrt{f\,f}$$

Дебаем и Хюккелем был разработан метод расчета среднего коэффициента активности. Для бинарного электролита в разбавленных растворах (0,01—0,05 н.)

$$lg\, f_i = -\,0{,}51 z^2 \sqrt{I}\ ,$$

где I — ионная сила раствора.

Для более концентрированных растворов (0,1—0,5 н.) формула осложняется:

$$lg\, f_i = 0{,}51 z^2 \ \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}.$$

Приближенные значения средних коэффициентов активности даны в приложении.

2. Зак. 1011

Ионная сила раствора — это мера интенсивности электрического поля, возникающего в результате наличия ионов в растворе. Она рассчитывается по уравнению:

$$I = \frac{1}{2}\Sigma C_i \cdot z_i^2 \; \frac{1}{2}(C_1z_1^2 + C_2z_2^2 + C_3z_3^2 + \ldots + C_nz_n^2),$$

т. е. равна полусумме произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда.

Пример. Вычислить ионную силу и активность сульфат-иона SO_4^{2-} раствора, содержащего 0,005 М $ZnSO_4$ и 0,01 М $AlCl_3$.

Решение. Определяем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2}[C_{Zn^{2+}}(z_{Zn^{2+}})^2 + C_{SO_4^{2-}}(z_{SO_4^{2-}})^2 + C_{Al^{3+}}(z_{Al^{3+}})^2 + C_{Cl^-}(z_{Cl^-})^2] = \frac{1}{2}(0{,}005 \cdot 2^2 + 0{,}005 \cdot 2^2 + 0{,}01 \cdot 3^2 + 0{,}01 \cdot 3 \cdot 1^2) = 0{,}08.$$

Определяем коэффициент активности:

$$\lg f = -0{,}51z^2\sqrt{I} = -0{,}51 \cdot 2^2\sqrt{0{,}08} = 0{,}265.$$

Определяем активность сульфат-ионов SO_4^{2-}:

$$aSO_4^{2-} = f \cdot C = 0{,}265 \cdot 0{,}005 = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Коэффициенты активности уменьшаются с увеличением ионной силы растворов и заряда ионов. При этом ионы одинаковой зарядности, независимо от их природы, в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что понимают под скоростью химической реакции?
2. Сформулируйте закон действия масс.
3. Запишите выражение закона действия масс для следующих реакций:
   а) $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$;
   б) $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O + S$.
4. Определите изменение скорости химической реакции, если концентрация реагирующих веществ в системе изменится в три раза:
   а) $CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$;
   б) $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$;
   в) $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$.
   Ответ: а) 9; б) 243; в) 9.
5. Какие реакции называются обратимыми?
6. Что такое константа химического равновесия и как она выражается?
7. Запишите выражение константы химического равновесия для следующих реакций в водных растворах:
   а) $2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \leftrightarrow 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl$;
   б) $ZnCl_2 + H_2S \leftrightarrow ZnS + 2HCl$;
   в) $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4OH$.
8. Вычислите равновесные концентрации водорода и йода в системе $H_2 + I_2 = 2HI$, если известно, что их начальные концентрации составляли по 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI равна 0,03 моль/л. Вычислите константу равновесия.
   Ответ: $[H_2] = 0{,}005$ моль/л; $[I_2] = 0{,}005$ моль/л; $K_p = 0{,}028$.
9. Что называется степенью диссоциации электролитов, от чего зависит ее величина? Приведите примеры сильных и слабых электролитов.

10. Определите константу диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH, если степень диссоциации 0,12 М раствора равна 1,21%.
Ответ: $1{,}73 \cdot 10^{-5}$.

11. Рассчитайте, как изменится степень диссоциации 0,2 М раствора уксусной кислоты, если его разбавить в 2 раза. $K_д = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$.
Ответ: увеличится в 11,7 раз.

12. Что называется ионной атмосферой, какими величинами определяется ее размер?

13. Как связаны между собой активность и коэффициент активности? Зависит ли значение коэффициента активности от природы иона?

14. Что такое кажущаяся степень диссоциации?

15. Определите ионную силу раствора электролита, содержащего 0,1 М $AlCl_3$, 0,2 М Na_2SO_4 и 0,1 М $Al_2(SO_4)_3$.
Ответ: 0,75.

§ 9. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Кислотно-основные взаимодействия давно привлекают внимание ученых, так как широко распространены в природе и технике. Для объяснения этих процессов предложены несколько теорий, которые, как было доказано, не противоречат друг другу, а имеют различные области применения. Наиболее известны теория, основанная на механизме электролитической диссоциации, протолитическая и электронная теории кислот и оснований.

Определения кислот и оснований с точки зрения диссоциации были даны С. Аррениусом. *Кислотой* называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из положительно заряженных ионов только ионы водорода H^+. Сильные кислоты (соляная HCl, азотная HNO_3, серная H_2SO_4) диссоциируют полностью, у слабых кислот (уксусная CH_3COOH, сероводородная H_2S) диссоциирована лишь часть молекул. Чем лучше кислота диссоциирует, т. е. чем больше ее константа диссоциации, тем она сильнее. *Основанием* называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из отрицательных ионов только гидроксид-ионы OH^-. Сила оснований, как и сила кислот, определяется величиной константы диссоциации. Чем больше константа диссоциации данного основания, тем оно сильнее.

Существуют электролиты, которые могут диссоциировать как кислота и как основание:

$$\begin{array}{c} OH^- \qquad H^+ \\ H^+ + RO^- \leftrightarrow ROH \leftrightarrow R^+ + OH^-. \end{array}$$

Такие электролиты называют *амфотерными* электролитами. Подобное свойство объясняется тем, что в данной молекуле прочность связи между металлом и кислородом незначительно отличается от прочности связи между кислородом и водородом. К амфотерным электролитам относятся нерастворимые гидроксиды цинка, алюминия, хрома, свинца и т. д. Они способны вступать во взаимодействие и образовывать соли не только с кислотами, но и с основаниями:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O,$$
$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O.$$

Разрыв по кислотному или основному типам идет при взаимодействии с кислотами или щелочами.

Предложенное Аррениусом объяснение свойств кислот и оснований не является, однако, общим. В частности, кислоты и основания могут реагировать друг с другом, не будучи диссоциированы на ионы. Так, безводный хлороводород, состоящий только из молекул, легко реагирует с безводными основаниями. Кроме того, известны вещества, не имеющие в составе гидроксо-групп, но проявляющие свойства оснований. Например, аммиак взаимодействует с кислотами, образуя соли аммония.

Изучение подобного рода реакций, а также реакций, протекающих в неводных средах, привело к созданию более общих представлений о кислотах и основаниях. Наиболее признанной оказалась *протолитическая теория* Бренстеда-Лоури (1923 г.). Она применима как к водным, так и неводным средам. Согласно этой теории *кислоту* считают донором протонов, а *основание* — акцептором протонов. При взаимодействии кислота отдает, а основание присоединяет протон. Соотношение между кислотой и основанием определяется схемой:

основание + протон ↔ кислота.

Связанные этим соотношением основание и кислота называются *сопряженной парой*. Например, ион HSO_4^- является основанием, сопряженным кислоте H_2SO_4.

Согласно протолитической теории, взаимодействие между кислотой и основанием обозначается схемой:

кислота I + основание II ↔ кислота II + основание I.

Проиллюстрируем это на примере взаимодействия аммиака и фторида водорода:

HF +	NH_3	↔	NH_4^+	+	F^-
кислота I	основание II		кислота II		основание I.

В этом равновесии участвуют 2 пары кислот и оснований, являющихся сопряженными. Кислоте HF соответствует сопряженное основание F^-, а основанию NH_3 — сопряженная кислота NH_4^+.

В каждой конкретной реакции роль кислоты или основания может меняться в зависимости от партнера, с которым происходит взаимодействие. Например, вода по отношению к аммиаку является кислотой, а по отношению к фториду водорода — основанием:

H_2O	+	NH_3	↔	OH^-	+	NH_4^+,
HF	+	H_2O	↔	F^-	+	H_3O^+,
кислота		основание		основание		кислота

В системе из двух способных взаимодействовать с протоном веществ основанием считается то, которое сильнее притягивает протон (обладает большим протонным сродством). В рассмотренных примерах вода имеет большее значение протонного сродства, чем HF, но меньше, чем NH_3.

Протолитическая теория Бренстеда—Лоури не может охватить весь спектр кислотно-основных взаимодействий. В 1924 г. Дж. Льюис предложил электронную теорию, которая дала возможность объединить все существующие кислотно-основные теории. По определению Дж. Льюиса, *основание* — это такая частица, которая способна предоставить пару электронов для образования ковалентной связи, а кислота — это такая частица, которая способна принять пару электронов с образованием ковалентной связи. Таким образом, для оснований общим свойством является наличие пары электронов, а для кислоты — пустой орбитали. В этом случае кислотно-основное взаимодействие идет по механизму образования ковалентной связи:

```
 F      H        F  H
 ..     ..       .. ..
F:B  + :N:H  →  F:B:N:H
 ..     ..       .. ..
 F      H        F  H
```

кислота — основание — продукт реакции

Сопоставление определений кислот и оснований различными теориями представлено в табл. 4.

Таблица 4

Сопоставление определений кислот и оснований

По определению	Кислота	Основание
Аррениуса	Содержит H^+	Содержит OH^-
Бренстеда-Лоури	Донор H^+	Акцептор H^+
Льюиса	Акцептор электронной пары	Донор электронной пары

§ 10. Водородный показатель среды

Из проведения лабораторной работы по обнаружению катионов I группы можно было заметить, что реакция среды оказывает большое влияние на результаты анализа. Например, определение иона натрия дигидроантимонатом калия KH_2SbO_4 может пройти только в нейтральной среде, т.к. кислоты разлагают реактив до метасурьмяной кислоты, в щелочной среде осадок NaH_2SbO_4 растворяется с образованием средней соли. Следовательно, для правильного проведения химической идентификации необходимо знать, что такое реакция среды и каковы методы определения реакции среды.

Вода представляет собой слабый электролит, поэтому она подвергается диссоциации в незначительной степени по уравнению (автопротолиз воды):

$$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-.$$

Как и в случае других слабых электролитов, процесс распада молекул воды на ионы может быть охарактеризован константой диссоциации:

$$K_Д = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a^2_{H_2O}}$$

или

$$K_Д \cdot (a_{H_2O})^2 = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}.$$

Активность воды при данной температуре практически постоянна ($a_{H_2O} << 1$), постоянна и величина $K_Д$. Следовательно, вся левая часть полученного уравнения, а значит и произведение $a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$ является также величиной постоянной. Это произведение называется ионным произведением воды и обозначается K_w. Таким образом,

$$a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = K_w$$

При 25 °С в чистой воде его значение равно $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ и растет с увеличением температуры (табл. 5), так как процесс диссоциации воды эндотермичен. При этом активности ионов водорода и гидроксида в разбавленных растворах приблизительно равны концентрации, поэтому ионное произведение воды можно записать в следующем виде:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-].$$

Для простоты обозначим гидратированный ион водорода символом H^+ и получим:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}.$$

В нейтральной среде $[H^+] = [OH^-]$, тогда

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Таблица 5

Зависимость ионного произведения воды и концентрации ионов H^+ и OH^- от температуры

T, K	273	293	298	323	353	373
$K_w \cdot 10^{-14}$	0,11	0,68	1,11	5,55	25,1	55,0
$([H^+] = [OH^-]) \cdot 10^{-7}$	0,34	0,78	1,05	2,44	5,02	7,4

В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а OH^- — носителями основных свойств. Поэтому раствор будет кислым, если $a_{H^+} > a_{OH^-}$, и щелочным, если $a_{H^+} < a_{OH^-}$.

Для характеристики кислотности (щелочности) среды введен специальный параметр — водородный показатель, обозначаемый pH. *Водородным показателем* называется взятый с отрицательным знаком десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg a_{H^+}.$$

Как указывалось выше, в разбавленных растворах активность ионов водорода равна концентрации и

$$pH = -\lg [H^+].$$

Из уравнения ионного произведения воды можно вычислить концентрацию ионов OH^-:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}.$$

По аналогии с pH введен показатель ионов гидроксила pOH:

$$pOH = -\lg [OH^-],$$

который связан с pH следующим соотношением:

$$pH + pOH = 14.$$

Водородный показатель определяет характер реакции раствора (табл. 6).

Таблица 6

Соотношения между концентрациями ионов водорода и pH

$[H^+]$	pH	Реакция раствора
1	0	Сильно кислая
10^{-1}	1	
10^{-2}	2	
10^{-3}	3	
10^{-4}	4	Слабо кислая
10^{-5}	5	
10^{-6}	6	
10^{-7}	7	Нейтральная
10^{-8}	8	Слабо щелочная
10^{-9}	9	
10^{-10}	10	
10^{-11}	11	Сильно щелочная
10^{-12}	12	
10^{-13}	13	
10^{-14}	14	

Водородный показатель имеет большое значение для понимания большинства процессов, протекающих в жидкой фазе, так как ионы H^+ и OH^- непосредственно участвуют во многих из этих процессов. Величина pH может служить критерием силы кислоты или основания. В ряду кислот при их одинаковой молярной концентрации более сильной будет та, у которой концентрация ионов H^+ выше (pH ниже). Так, pH 0,1 М растворов уксусной и соляной кислот будут 2,87 и 1,088, соответственно. Для оснований подобная зависимость имеет обратный характер.

Расчет pH слабых и сильных кислот и оснований

При расчете pH слабых электролитов обычно принимают, что $\alpha H^+ \approx [H^+]$. В этом случае

$$pH = -\lg [H^+].$$

Концентрацию ионов водорода в растворе слабых кислот определяют по уравнению Оствальда

$$[H^+] = C \cdot \alpha \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Аналогично определяют концентрацию ионов гидроксида в растворах слабых оснований

$$[OH^-] = C \cdot \alpha \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Значение pH в этом случае находят по уравнению

$$pH = 14 - pOH.$$

Пример. Вычислить концентрацию ионов водорода, гидроксид-ионов, pH и pOH 0,1 М раствора NH_4OH при температуре 295 К.

Решение. Гидроксид аммония — слабый электролит и диссоциирует обратимо по реакции:

$$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-.$$

Равновесная концентрация ионов OH^- равна:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = \sqrt{1{,}76 \cdot 10^{-6}} = 1{,}33 \cdot 10^{-3} = \text{моль/л}.$$

Рассчитаем pOH;

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 1{,}33 \cdot 10^{-3} = 2{,}88.$$

Рассчитаем pH;

$$pH = 14 - 2{,}88 = 11{,}12.$$

При расчете pH сильной кислоты необходимо использовать активность ионов водорода. Для этого рассчитывают ионную силу раствора и коэффициент активности ионов водорода или гидроксида.

Пример. Определить pH 0,05 н. раствора HCl.

Решение. Так как соляная кислота является сильным электролитом, то она диссоциирует полностью:

$$HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-.$$

Соответственно, pH раствора определяем по формуле

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg [H^+] \cdot f_{H^+}.$$

Для расчета коэффициента активности необходимо определить ионную силу раствора

$$I = \frac{1}{2} [C_{H^+}(z_{H^+})^2 + C_{Cl^-} \cdot (z_{Cl^-})^2] = \frac{1}{2} (0{,}05 \cdot 1^2 + 0{,}05 \cdot 1^2) = 0{,}05.$$

Используя данные приложения находим $f_{H^+} = 0{,}84$. Вычисляем:

$$a_{H^+} = 0{,}05 \cdot 0{,}84 \approx 0{,}042 = 4{,}2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Определяем pH

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg (4{,}2 \cdot 10^{-2}) = 1{,}377.$$

Для измерения pH растворов используются индикаторы и специальные приборы — pH-метры; pH-метры позволяют определить pH в диапазоне от 0 до 14 с точностью до 0,001 единицы pH.

Индикаторами называются вещества, имеющие определенную окраску в зависимости от pH среды. Чаще всего применяют, индикаторы перечисленные в табл. 7. Существует универсальный индикатор, который представляет собой смесь нескольких. Он позволяет измерить pH индикаторов в более широком диапазоне, так как его окраска изменяется от красной (pH < 3,4) через оранжевую (pH 3,4—4,7), желтую (pH 4,7—6,2), зеленую (pH 6,2—7,2), голубую (pH 7,2—8,5) до фиолетовой (pH > 8,5).

Таблица 7

Характерная окраска и области перехода ряда индикаторов

Индикатор	Область перехода pH	Окраска	
		в кислом растворе	в щелочном растворе
Пикриновая кислота	0,0–2,0	Бесцветная	Желтая
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	Розовая	Оранжево-желтая
Метиловый красный	4,2–6,3	Красная	Оранжево-желтая
Лакмус	6,0–8,0	Красная	Синяя
Феноловый красный	6,8–8,4	Желтая	Красная
Фенолфталеин	8,0–10,0	Бесцветная	Малиновая
Ализариновый желтый	10,1–12,1	Желтая	Оранжевая

Индикаторы чаще всего представляют собой слабые органические кислоты или основания, имеющие различную окраску молекулярной и ионной форм. Диссоциация этих веществ в растворе протекает по следующему механизму:

$$Ind\text{OH} \leftrightarrow \text{OH}^- + Ind^+$$

$$\text{H}Ind \leftrightarrow \text{H}^+ + Ind^-$$

Так как процесс диссоциации слабых электролитов обратим, положение равновесия будет определяться кислотностью исследуемого раствора. Предположим, что молекулярная форма индикатора лакмуса — органической кислоты H*Ind* — имеет красную окраску, а ионная (Ind^-) — синюю. В кислых растворах, в соответствии с принципом Ле-Шателье, подобный индикатор преимущественно находится в виде молекул, и окраска раствора красная. При смещении pH раствора в сторону больших значений (щелочная среда)

равновесие сместится вправо и раствор приобретет синюю окраску. Индикаторы, имеющие две окрашенные формы, называются двухцветными. К таким индикаторам относятся, кроме лакмуса, метиловый оранжевый, метиловый красный и т. д. Индикаторы, имеющие только одну окрашенную форму, называются одноцветными (фенолфталеин).

Изменение окраски индикатора связано с таутомерией органических молекул, содержащих хромофорные группы (так называемые «носители цвета»), содержащие π-электроны. Наиболее известными хромофорными группами являются карбонильные группы — СОН, расположенные в определенной последовательности, азогруппа —N = N—, нитрогруппа -O—N = O, —N = N— и т. д. Молекулы индикатора также содержат ауксохромные и антиауксохромные группы, которые в присутствии хромофоров усиливают окраску за счет влияния на распределение электронной плотности в молекуле. К первым относятся галогенид-ионы —F, —Cl, —Br; гидроксильная группа —OH; аминогруппа $—NH_2$; ко вторым относятся $—NH_3^+$; $—SO_2NH_2$; —CN; $—COOCH_3$. Согласно хромофорной теории окраски присоединение или отщепление протона вызывает перестройку молекулы индикатора, в результате которой появляются новые или исчезают существовавшие ранее хромофорные группы, что, в свою очередь, приводит к изменению окраски. В качестве примера рассмотрим индикатор фенолфталеин, который является слабой органической кислотой. Молекулярная форма H*Ind* бесцветна, так как не имеет хромофорной группировки, а ионная форма Ind^- имеет красно-малиновую окраску. В состав молекулы фенолфталеина входят три бензольных ядра, одно из которых может переходить в хиноидную группу, которая является хромофором. В растворах данного индикатора *устанавливается равновесие между бензольной и хиноидной структурами*:

HO, OH, C—OH, COO⁻ ⇄ O, O⁻, C, COO⁻ $+2H^+ + H_2O$

бесцветный — красный

Структурные изменения в растворах метилового оранжевого при изменении pH можно представить схемой:

$$(CH_3)_2N-\bigcirc-N{=}N-\bigcirc-SO_3^- + H^+ =$$

Ind^- (желтый)

$$=(CH_3)_2\overset{+}{N}=\bigcirc=N-NH-\bigcirc-SO_3^-$$

$HInd$ (красный)

В качестве индикаторов также используются другие группы органических соединений: сульфофталеины (тимоловый синий, бромкрезоловый зеленый, феноловый красный), трифенилметановые красители (метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый) и др. При смешении нескольких индикаторов можно получить универсальный индикатор, имеющий соответствующую окраску при любом значении pH.

§ 11. Буферные растворы

При проведении аналитических реакций качественного и количественного анализа очень часто необходимо поддерживать постоянным pH раствора. Например, определение ионов Ba^{2+} в присутствии ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} проводят в кислой среде, применяя ацетатный буферный раствор. *Буферным раствором* называют такой раствор электролитов, который практически сохраняет постоянство pH при разбавлении, концентрировании, а также при добавлении к нему небольших порций кислот и щелочей.

В зависимости от природы веществ, входящих в состав буферных растворов, последние делятся:

- на кислотные буферные растворы, образованные слабой кислотой и ее солью с сильным основанием. Примером может служить ацетатный буфер, состоящий из уксусной кислоты CH_3COOH и ее соли CH_3COONa;
- на основные буферные растворы, образованные слабым основанием и его солью с сильной кислотой, например аммонийный ($NH_4OH + NH_4Cl$).

К кислотным буферным растворам относятся также растворы, образованные смесями солей многоосновных кислот различной степени замещенности, например фосфатный ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$).

Каждая буферная смесь характеризуется определенным значением pH, зависящим от концентрации и объемов растворов, входящих в ее состав (табл. 8).

Таблица 8

Примеры буферных растворов

Состав буферной смеси	Название буфера	pH при соотношении компонентов 1:1
$HCOOH + HCOONa$	Формиатный	3,8
$CH_3COOH + CH_3COONa$	Ацетатный	4,7
$NH_4OH + NH_4Cl$	Аммонийный	9,2
$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	Фосфатный	5,6

Буферные растворы играют большую роль в биологии, так как активность многих ферментов и гормонов сильно зависит от pH среды, а постоянство катионов $[H^{+}]$ обеспечивает согласованную работу жизненно важных органов. Буферными свойствами обладает, например, смесь растворов слабых кислот и их солей, образованных сильными основаниями. В частности, ацетатный буферный раствор: $CH_3COOH + CH_3COONa$. Рассмотрим, как «работает» такой раствор.

Диссоциацию компонентов буферного раствора можно представить:

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+;$$

$$CH_3COONa \leftrightarrow CH_3COO^- + Na^+;$$

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H+] = K_{CH_3COOH} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}.$$

При введении в раствор хорошо диссоциирующего CH_3COONa диссоциация кислоты, в соответствии с принципом Ле-Шателье, подавляется. В результате этого концентрация недиссоциированных молекул $[CH_3COOH]$ становится примерно равной концентрации кислоты, а концентрация ионов $[CH_3COO^-]$ — общей концентрации соли, тогда

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} \cdot \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}.$$

Так как $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ и постоянна, то

$$[H^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}.$$

Перейдем от концентрации ионов водорода к pH, обозначив $-\lg K_д = pK_{к\text{-}ты}$, тогда

$$pH = pK_{к\text{-}ты} + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}.$$

При постоянстве $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]pH = 4{,}74$.

Если же буферный раствор получают сливанием различных объемов компонентов с различной концентрацией, то формула для вычисления pH кислотных буферов выглядит следующим образом:

$$pH = pK_{к\text{-}ты\ Н} + \lg \frac{[\text{соль}]\ V_{соли}}{[\text{кислота}]\ V_{кислоты}}.$$

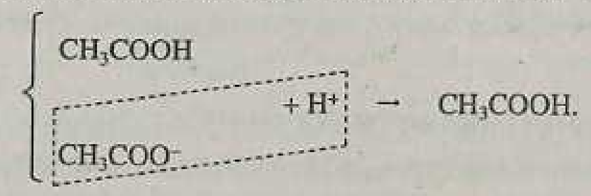
Аналогичным образом можно вывести формулу для расчета pH основного буфера на примере аммонийного буферного раствора.

Способность буферных смесей поддерживать постоянство pH связано с тем, что с добавлением кислоты реагирует один компонент смеси, а с щелочами — другой, вследствие чего происходит связывание ионов H^+ или OH^-. Например, когда к ацетатному буферному раствору прибавляют немного NaOH, гидроксид-ионы (OH^-) соединяются с катионами водорода (H^+) уксусной кислоты и дают недиссоциирующую воду:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3COOH \\ \\ CH_3COO^- \end{matrix}\right. + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3COOH.$$

Концентрация ионов H^+ восстанавливается за счет смещения равновесия диссоциации кислоты вправо по принципу Ле-Шателье. В целом pH мало меняется.

Если к ацетатному буферному раствору прибавить немного сильной кислоты, процесс идет другим путем:



Здесь катионы H^+ сильной кислоты HCl связываются с анионами CH_3COO^- соли в молекулы слабодиссоциирующей уксусной кислоты CH_3COOH. Диссоциация CH_3COOH подавляется ацетат-ионами $CH3COO^-$. В результате этого сильная кислота заменяется слабой CH_3COOH и концентрация $[H^+]$ мало меняется.

При проведении анализа следует помнить, что способность буферных растворов поддерживать постоянство значения pH неодинакова и небезгранична, она зависит от качественного состава буферного раствора и концентрации его компонентов. Сила сопротивления таких растворов действию кислот и оснований характеризуется буферной емкостью. Предельное количество кислоты или основания определенной концентрации (моль/л), которое можно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы значение его pH изменилось на единицу, и называется буферной емкостью.

Буферные растворы широко применяются в химическом анализе. Например, ацетатный буферный раствор, кроме указанного выше примера, применяют для разделения ионов, осаждаемых в виде гидроксидов и оксиацетатов (Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}), от ионов, не осаждаемых в виде указанных соединений. Аммонийный буферный раствор применяют при осаждении карбонатов бария, стронция, кальция и отделения их от ионов магния; а также при выделении гидроксидов алюминия, хрома, железа. Формиатный буферный раствор применяют

для отделения ZnS в присутствии катионов кобальта, никеля, марганца. Фосфатный буферный раствор используют при проведении многих реакций окисления–восстановления.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется ионным произведением воды?
2. Что такое pH? Почему можно ограничиться величиной pH в определении среды (в том числе и щелочной).
3. Определите pH и pOH раствора, содержащего 0,001 М NaOH.
4. Определите pH и pOH раствора, содержащего 0,001 М $NH_4OH \cdot K_д$ $(NH_4OH) = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.
5. Как изменится pH растворов KOH и HCl при разбавлении их водой в 100 раз?
6. На сколько единиц изменится pH раствора, содержащего гидроксид калия в концентрации 10^{-5}, при прибавлении к 1 л его 0,001 моль а) NaOH; б) HCl.
   Ответ: а) увеличится на 2; б) уменьшится на 6.
7. Какие вещества являются индикаторами? Назовите индикаторы, применяемые в аналитической химии, укажите интервал перехода окраски для каждого.
8. Объясните механизм действия индикатора, представляющего собой слабое органическое основание IndOH.
9. Приведите примеры хромофорных, ауксохромных и антиауксохромных групп.
10. Какими свойствами обладают буферные растворы?
11. Выведите формулу для расчета pH основного буферного раствора на примере аммонийного буфера.
12. Чему равен pH формиатного буферного раствора, полученного сливанием одинаковых объемов 1 М рас-

твора муравьиной кислоты HCOOH и 0,1 М раствора формиата натрия HCOONa? $K_д(HCOOH) = 2 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: 4,75.

13. Дать определение кислотам, основаниям и солям в соответствии с протолитичекой теорией Бренстеда—Лоури.
14. Что такое сопряженные пары в протолитичекой теории Бренстеда—Лоури? Привести примеры.
15. Дайте определение кислотам и основаниям по теории Льюиса. Приведите примеры.

§ 12. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Процесс осаждения широко используют в качественном анализе как для определения ионов, так и для их разделения. Далее будет указано, как процесс осаждения находит свое отражение и в количественном анализе. Следовательно, при проведении анализа необходимо понимать процесс образования осадков, условия полного осаждения открываемого иона и поведение осадка в различных технологических процессах, например при промывании. Реактивы, образующие осадки, можно разделить на специфические — дающие осадки в определенных условиях только с одним ионом, селективные — дающие осадок с несколькими ионами, и групповые — дающие осадок с группой ионов. К специфическим реактивам относится большинство органических реактивов, например в определенных условиях α-бензилдиоксим дает осадок толь*ко с катионом Ni^{2+}. Количество таких реагентов невелико.* К специфическим реагентам относится большая группа реагентов: ализарин, дифенилкарбазид и т. д. К групповым реактивам относятся соляная и серная кислоты, щелочи и раствор аммиака.

Образование осадка в результате химической реакции приводит к установлению гетерогенного химического равновесия между твердой фазой и ионами раствора:

$$\underset{\text{твердая соль}}{CaSO_4} \leftrightarrow \underset{\text{ионы в растворе}}{Ca^{+2} + SO_4^{-2}}.$$

Этот процесс является гетерогенным, т. е. протекает на поверхности осадка. Следовательно, произведение активностей ионов электролита, содержащихся в его насыщенном растворе при данной температуре, будет величиной постоянной. Эту величину называют *произведением активностей* и обозначают ПР°:

$$a_{Ca^{+2}} \cdot a_{SO4^{-2}} = ПР°_{CaSO_4}.$$

Произведение активностей зависит от природы раство*ренного вещества и растворителя, а также от температуры и* не зависит от активности ионов в растворе.

В общем виде произведение активностей для соединения A_mB_n записывается следующим образом:

$$ПР°_{A_mB_n} = (a_{A^{+n}})^m \cdot (a_{B^{-m}})^n$$

В упрощенном виде вместо активностей используют концентрацию, так как в растворах труднорастворимых электролитов концентрации ионов очень низки, поэтому $f \approx 1$ и $\alpha \approx C$. В связи с этим чаще используют величину ПР — произведение растворимости, например, для труднорастворимого соединения

$$A_mB_n \leftrightarrow mA^{n+} + nB^{m-}$$

произведение растворимости будет равно:

$$ПР = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

Произведение растворимости есть величина постоянная при данной температуре, характеризует растворимость труднорастворимого вещества.

Пример. Найти растворимость AgBr в моль/л и г/л, если ПР = 5,3 · 10^{-13}.

Решение. Запишем уравнение, характеризующее гетерогенное равновесие:

$$AgBr \leftrightarrow Ag^{+} + Br^{-}.$$

Предположим, что растворимость соли равна x моль/л. Так как при диссоциации одного моля AgBr образуется один моль катионов Ag^{+} и один моль анионов Br^{-}, то концентрация ионов будет также равна x моль/л. Тогда

$$ПР = [Ag^{+}] \cdot [Br^{-}] = x \cdot x = 5{,}3 \cdot 10^{-13};$$

$$x = \sqrt{5{,}3 \cdot 10^{-13}} = 0{,}73 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Определим растворимость в г/л:

$$S = M \cdot x = 188 \cdot 0{,}73 \cdot 10^{-6} = 1{,}37 \cdot 10^{-4} \text{ г/л.}$$

Зная растворимость соли, можно определить потерю осадка при промывании, рассчитав ее с учетом известного объема промывной жидкости. Например, если данный осадок после отделения (фильтрации, см. гл. 2, раз. 1, § 2), промыть водой объемом 200 мл, то потеря осадка составит 2,74 · 10^{-5} г/л.

Пользуясь произведением растворимости, можно определить растворимость труднорастворимого соединения в присутствии одноименных ионов.

Пример. Определить, насколько изменится растворимость AgBr в присутствии 1 M NaBr.

Решение. Растворимость данной соли в воде рассчитана в предыдущем примере. Рассчитаем растворимость в присутствии NaBr.

$$AgBr \leftrightarrow Ag^{+} + Br^{-}.$$

Предположим, что растворимость соли равна x моль/л. Так как при диссоциации одного моля AgBr образуется один

моль катионов Ag^{+} и один моль анионов Br, концентрация ионов серебра будет равна x моль/л, а концентрация ионов брома равна $x + 1$ (1 моль/л за счет диссоциации сильного электролита NaBr).

$$ПР = [Ag^{+}] \cdot [Br^{-}] = x \cdot (x + 1) = x = 5{,}3 \cdot 10^{-13},$$
$$\text{так как } x + 1 \approx 1$$

Следовательно, в присутствии одноименных ионов растворимость труднорастворимого соединения уменьшается, это способствует более полному осаждению твердой фазы. Поэтому при промывании осадка в промывную жидкость необходимо вводить небольшое количество осадителя и проводить осаждение избытком реагента.

Зная концентрации ионов малорастворимого электролита в растворе, можно оценить, выпадет ли в данных условиях осадок. Если произведение концентраций ионов превышает ПР при заданных условиях, то осадок выпадет.

Пример. Выпадет ли осадок хлорида свинца при смешивании равных объемов 0,1 M раствора нитрата свинца и хлорида натрия?

Решение. Запишем уравнение реакции:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaCl = PbCl_2\downarrow + 2NaNO_3.$$

При смешивании равных объемов обоих растворов общий объем увеличится в 2 раза а концентрации солей при этом уменьшаются в 2 раза и будут равны 0,05 моль/л.

Найдем произведение концентраций ионов:

$$[Pb^{+2}] \cdot [Cl^{-}]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 1{,}25 \cdot 10^{-4}.$$

Величина $ПР_{PbCl_2}$ равна 1,6·10^{-5}. Так как произведение концентраций превышает $ПР_{PbCl_2}$, то раствор пересыщен относительно этой соли и осадок образуется.

Растворимость осаждаемого соединения влияет на полноту осаждения иона. Рассмотрим влияние величины произве-

дения растворимости на примере химической идентификации катионов бария Ba^{2+} и кальция Ca^{2+}. Данные ионы могут быть определены в виде сульфатов, хроматов, карбонатов и оксалатов:

$ПР(BaSO_4) = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$	$ПР(CaSO_4) = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$
$ПР(BaCrO_4) = 1{,}2 \cdot 10^{-10}$	$ПР(CaCrO_4) = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$
$ПР(BaCO_3) = 4 \cdot 10^{-9}$	$ПР(CaCO_3) = 3{,}8 \cdot 10^{-9}$
$ПР(BaC_2O_4) = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$	$ПР(CaC_2O_4) = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$

При прочих равных условиях осаждение Ba^{2+} и Ca^{2+} будет *тем полнее, чем менее растворимо соединение, в виде которого* осаждается данный ион. Приведенные величины произведения растворимости соответствующих солей показывают, что из солей бария наименее растворим сульфат $BaSO_4$, из солей кальция — оксалат CaC_2O_4. Поэтому наиболее полно данные катионы удается осадить в виде этих соединений. Величины ПР также характеризуют чувствительность реакций осаждения ионов Ba^{2+} и Ca^{2+}. Так, при осаждении Ba^{2+} чувствительность ионов осадителей понижается в следующем порядке

$$SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-}$$

При обнаружении кальция чувствительность понижается в иной последовательности:

$$C_2O_4^{2-} > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-}$$

На полноту осаждения также влияет введение в раствор сильных электролитов. При этом растворимость осадка повышается, такое явление называется «солевым эффектом». Если рассмотреть полное уравнение произведения растворимости в общем виде:

$$ПР(A_mB_n) = (\alpha_{A^{+n}})^m \cdot (\alpha_{B^{-m}})^n \approx [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n \cdot f_A^m \cdot f_B^n,$$

увидим, что величина ПР также определяется коэффициентами активности f_A, f_B, величины которых при введении каких-либо ионов уменьшаются вследствие возрастания ион*ной силы раствора, что приводит к соответствующему повы*шению растворимости.

Пример. Определим, как влияет на растворимость сульфата бария введение 0,1 М раствора KNO_3.

Решение. *1. Вычислим растворимость $BaSO_4$ в чистой* воде, пользуясь произведением растворимости, учитывая, что коэффициенты активности близки к единице:

$$ПР(BaSO_4) = \alpha_{Ba^{2+}} \cdot \alpha_{SO_4^{2-}} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = x^2 = 1{,}1 \cdot 10^{-10};$$

$$x \approx \sqrt{ПР} = 1{,}05 \cdot 10^{-5}$$

2. Вычислим растворимость данной соли в присутствии сильного электролита. Ионная сила раствора будет определяться концентрацией и зарядами всех присутствующих ионов:

$$I = \frac{1}{2}([K^+] \cdot 1^2 \cdot [NO_3^-] \cdot 1^2 \cdot [Ba^{2+}] \cdot 2^2 \cdot [SO_4^{2-}] \cdot 2^2) =$$

$$= \frac{1}{2}(0{,}1 \cdot 1^2 \cdot 0{,}1 \cdot 1^2 \cdot 1{,}05 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2 \cdot 1{,}05 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2) \approx 0{,}1.$$

Из приложения найдем коэффициент активности двухзарядного иона $f = 0{,}33$. Тогда уравнение произведения активностей примет вид:

$$ПР(BaSO_4) = \alpha_{Ba^{2+}} \cdot \alpha_{SO_4^{2-}} = [Ba^{2+}] \cdot f \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f = x^2 \cdot 0{,}33^2;$$

$$X = \sqrt{\frac{ПР}{0{,}1089}} = 3{,}18 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, в присутствии 0,1 М раствора KNO_3 растворимость $BaSO_4$ возрастает примерно в 3 раза.

В аналитической химии применяемые реагенты могут давать осадки с несколькими ионами, находящимися в растворе.

При этом происходит так называемое дробное осаждение. Рассмотрим, в какой последовательности будут осаждаться из раствора, содержащего по 10^{-1} моль/л ионов Cl^- и Cr_2O7^{2-}, осадки *AgCl* и $Ag_2Cr_2O_7$ при добавлении $AgNO_3$. *Значения* концентрации ионов серебра Ag^+, необходимой для осаждения каждого из осадков, можно рассчитать из произведения растворимости:

$$ПР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}78 \cdot 10^{-10};$$

$$ПР_{Ag2Cr2O7} = [Ag^+]^2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-12}.$$

Отсюда

$$[Ag^+]_{AgCl} = \frac{ПРAgCl}{[Cl^-]} = \frac{1{,}78 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}} 1 = 1{,}78 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$[Ag^+]_{Ag_2Cr_2O_7} = \sqrt{\frac{ПР_{Ag_2Cl_2O_7}}{[Cr_2O_7^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}}} = 3{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Соль, для которой раньше (т. е. при меньшей концентрации Ag^+) будет достигнуто произведение растворимости, будет осаждаться первой. В данном случае первым образуется осадок AgCl. По мере осаждения хлорида серебра концентрация ионов серебра в растворе будет увеличиваться (так как произведение $[Ag^+] \cdot [Cl^-]$ остается постоянным) и в какой-то момент времени будет достигнуто значение произведения растворимости $Ag_2Cr_2O_7$ и в осадок будут выпадать две соли одновременно. В этот момент времени будет соблюдаться условие:

$$\frac{\sqrt{Cr_2O_7^{2-}}}{[Cl^-]} = \frac{\sqrt{ПР_{Ag_2Cl_2O_7}}}{ПР_{AgCl}} = \frac{\sqrt{1{,}1 \cdot 10^{-12}}}{1{,}78 \cdot 10^{-10}} = 5{,}8 \cdot 10^3$$

Так как концентрация $Cr_2O_7^{2-}$ на начало осаждения $Ag_2Cr_2O_7$ по условию равна 10^{-1} моль/л, то концентрация хлорид-ионов в данный момент времени равна:

$$[Cl^-] = \frac{\sqrt{[Cr_2O_7^{2-}]}}{5{,}8 \cdot 10^3} = \frac{\sqrt{10^{-1}}}{5{,}8 \cdot 10^3} = 5{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, осаждение дихромат-иона начинается только после практически полного осаждения Cl^-.

На процесс осаждения малорастворимого соединения оказывает влияние реакция среды раствора. Рассмотрим для примера осаждение малорастворимых гидроксидов металлов. В этом случае осаждение проводится введением в раствор гидроксид-ионов, и концентрация OH^-, необходимая для осаждения, и, соответственно, величина pH зависят от величины произведения растворимости соответствующего гидроксида. Пользуясь произведением растворимости, рассчитаем, при каких значениях pH начинается и заканчивается осаждение гидроксида марганца $Mn(OH)_2$ из раствора с концентрацией 10^{-1} моль/л. Уравнение произведения растворимости без учета коэффициентов активности ионов имеет вид:

$$ПР_{Mn(OH)2} = [Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1{,}9 \cdot 10^{-13}.$$

Пользуясь этим уравнением, рассчитаем концентрацию OH^-, при которой достигается произведение растворимости и начинается осаждение:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{1{,}9 \cdot 10^{-13}}{10^{-1}}} = 1{,}38 \cdot 10^{-6}.$$

Следовательно,

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 7{,}9 \cdot 10^{-9}; \ pH = -lg[H^+] = 8{,}1.$$

Таким образом, осаждение гидроксида марганца из 0,1 М раствора начинается при pH, равном 8,64.

Осаждение иона можно считать полным, если его концентрация в растворе достигает значения 10^{-5}—10^{-6} моль/л. Рассчитаем значение концентрации ионов гидроксила:

$$[OH^-]=\frac{\sqrt{1,9 \cdot 10^{-13}}}{10^{-6}}=4,36 \cdot 10^{-3}$$

$$pH=12,64$$

Если pH будет < 12,64, то осаждение будет неполным, а при pH < 8,1 осаждение гидроксида марганца из раствора данной концентрации происходить не может.

Наряду с образованием осадка в качественном анализе большое значение имеет и растворение осадка, который, как уже указывалось, является обратным процессу образования:

$$\underset{\text{твердая соль}}{CaSO_4} \leftrightarrow \underset{\text{ионы в растворе}}{Ca^{+2} + SO_4^{-2}}.$$

Сдвиг гетерогенного равновесия вправо может происходить в следующих случаях:

- происходит связывание ионов в растворе в другой, менее растворимый осадок;
- происходит реакция комплексообразования с участием ионов металла;
- анион переходит в малодиссоциирующую кислоту;
- происходит восстановление или окисление ионов.

В первом случае собственно растворения осадка не происходит, но такая операция позволяет определить в растворе анион или катион, входящий в первоначальный осадок. Например, при обработке оксалата кадмия нитратом свинца или карбонатом натрия будут происходить реакции:

$$CdC_2O_4\,(ПР = 2,2 \cdot 10^{-8}) + Pb(NO_3)_2 \leftrightarrow PbC_2O_4\,(ПР = 8,3 \cdot 10^{-12}) + Cd^{2+} + 2NO_3^-;$$

$$CdC_2O_4\,(ПР = 2,2 \cdot 10^{-8}) + Na_2CO_3 \leftrightarrow CdCO_3\,(ПР = 2,2 \cdot 10^{-12}) + 2Na^+ + C_2O_4^{2-}.$$

В первом случае в результате обработки осадка в раствор переходит катион, во втором — анион. Следует учитывать, что соединение, которым проводится обработка, должно быть хорошо растворимо и полностью диссоциировано на ионы. Также при этом следует учитывать концентрацию реагентов.

При переводе катиона осадка в комплексное соединение необходимо, чтобы концентрация катиона металла над осадком была больше, чем его концентрация над осадком; в этом случае осадок растворяется. Если же концентрация катиона над осадком меньше, осадок не растворяется. Например, из осадков хлоридов серебра и одновалентной ртути под действием гидроксида аммония первый будет растворяться.

Наконец, осадки могут растворяться в результате процессов окисления или восстановления. В этом случае растворимость определяется соотношением произведений растворимости осадков соединений высшей и низшей степени окисления. Например, осадок Hg_2Cl_2 (ПР = $1,3 \cdot 10^{-18}$) растворяется под действием окислителя — пероксида водорода, так как растворимость хлорида высшей степени окисления $HgCl_2$ значительно выше. В некоторых случаях растворимость осадка связана с переходом в другую степень окисления аниона. Например, растворимость сульфидов в азотной кислоте связана с окислением S^{2-} до SO_4^{2-}, с которым большинство катионов дает хорошо растворимые соединения. Сама возможность окисления или восстановления определяется окислительно-восстановительными потенциалами (см. II.15.)

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется произведением растворимости? Какой фактор влияет на изменение величины произведения растворимости?
2. Какая связь существует между ненасыщенным, насыщенным и пересыщенным растворами и произведением растворимости? Привести примеры.
3. Объясните на основании закона действующих масс и произведения растворимости причину растворения $Mg(OH)_2$ в кислотах и аммонийных солях (например, в HCl и NH_4OH).
4. Растворимость карбоната кальция при некоторой температуре составляет $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определите произведение растворимости этой соли.
5. Запишите выражения произведения растворимости для следующих веществ:
   а) $Ba_3(PO_4)_2$; б) Ag_2CrO_4; в) $Fe(OH)_3$
6. Вычислите произведение растворимости Ag_2CrO_4, зная, что в 100 мл насыщенного раствора его содержится 0,002156 г.
   Ответ: $1{,}1 \cdot 10^{-12}$.
7. Вычислите растворимость оксалата кальция в моль/л и г/л, если произведение растворимости его равно $2{,}57 \cdot 10^{-9}$.
   Ответ: $5{,}07 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ г/л.
8. Вычислите концентрацию ионов серебра: а) в насыщенном растворе хлорида серебра (ПР = $1{,}78 \cdot 10^{-5}$); б) в насыщенном растворе хлорида серебра, к литру которого прибавлено $1 \cdot 10^{-4}$ моль KCl.
   Ответ: $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $1{,}56 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

9. Что называется «солевым эффектом»? Подтвердите влияние присутствия в растворе одноименных ионов на растворимость соли Ag_2CO_3.
10. Рассчитайте, в какой последовательности будут осаждаться оксалаты бария и кальция из раствора, содержащего 0,01 M Ba^{2+} и 0,2 M Ca^{2+}.
11. Рассчитайте, при каком значении pH будет начинаться осаждение гидроксида железа из 0,01 M раствора $FeCl_3$? Прм каком значении pH осаждение будет полным?
    Ответ: 2,2; 3,5.

§ 13. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Особое место среди обменных реакций занимает гидролиз. Гидролиз — это взаимодействие веществ с водой. Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, жиры и т. д. Важным *случаем гидролиза является гидролиз солей.*

Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями. В результате протекания гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^-, сообщающие раствору кислотные или основные свойства, и образуется слабый электролит. Таким образом, этот процесс обратим процессу нейтрализации, т. е. процессу взаимодействия кислот с основаниями.

В воде соли диссоциируют, уравнение электролитической диссоциации с учетом гидратации образующихся ионов может быть представлено следующим образом:

$$KatAn + nH_2O = Kat^{+z}(H_2O)_p + An^{-z}(H_2O)_q,\ n = p + q.$$

Катион (Kat^{z+}) связан с молекулами воды гидратной оболочки за счет донорно-акцепторного взаимодействия (катион — акцептор, молекула воды — донор электронной пары). Анион (An^{z-}) связан с гидратной оболочкой за счет водородных связей. Число молекул воды в гидратированном комплексе (координационное число) зависит от природы иона.

$$H_2\ddot{O}: \rightarrow Kat^{z+} \leftarrow :\ddot{O}H_2 \quad (\text{ещё две молекулы } H_2\ddot{O} \text{ сверху и снизу: } \downarrow, \uparrow)$$

$$H\ddot{O}-H \leftarrow An^{z-} \rightarrow H-\ddot{O}H \quad (\text{сверху и снизу: } H-:O:-H \rightarrow,\ \leftarrow H-:O:-H)$$

Механизм гидролиза по катиону

Гидролиз солей можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой. Так, поляризация связанной с катионом молекулы воды приводит к ослаблению связи О—Н в ней. Создаются условия для протонного обмена между молекулами воды, находящимися в растворе, и гидратированными ионами. С точки зрения протолитической теории гидролиз является протолитическим процессом, проходящим с обменом протона.

$$[Kat^{z+} \leftarrow :O:\!<^{H}_{H}\,]^{z+} + :O:\!<^{H}_{H} \leftrightarrows [KatOH]^{(z-1)+}\,[H-\underset{..}{O}(-H)-H]^{+}.$$

При этом заряд катиона уменьшается на единицу.

Чем больше заряд и меньше размеры катионов, тем сильнее их акцепторные свойства и поляризующее действие. Катионы *s*-элементов, имеющие малый заряд и сравнительно большой радиус, обладают слабым поляризующим действием, и гидролиз их практически не имеет места. Этим катионам соответствуют сильные основания, например $NaOH$, $Ba(OH)_2$ и др.

Двух- и трехзарядные катионы *p*- и *d*-элементов, такие как Cu^{+2}, Zn^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3} и др., характеризуются большим зарядом и меньшим радиусом. Они образуют довольно прочные аквакомплексы, в которых донорно-акцепторная связь $Kat^{+z} \leftarrow :O$ из-за поляризующего действия катиона оказывается более прочной, чем связь О—Н в лигандах. Поэтому возможен гидролиз, т. е. отрыв протона от молекулы воды-лиганда и присоединение его к молекуле воды из раствора с образованием катиона оксония H_3O^+. Многозарядные катионы гидролизуются ступенчато, в обычных условиях гидролиз заканчивается первой стадией. Гидроксиды катионов, обладающих сильным поляризующим действием, в воде плохо растворимы и диссоциируют незначительно, т. е. являются слабыми основаниями. Поляризующее действие некоторых многозарядных катионов (Ti^{+4}, Sb^{+3}, Bi^{+3}, Zr^{+4}) так велико, что молекула воды из внутренней сферы может отдавать во внешнюю сферу не один, а два протона с образованием оксокатионов. Например,

$$[Ti(H_2O)_6]^{+4} + 2H_2O = [TiO(H_2O)_5]^{+2} + 2H_3O^+.$$

В результате гидролиза по катиону среда становится кислой ($pH < 7$).

Механизм гидролиза по аниону

В гидратированном анионе $An^{-z}(H_2O)_q$ молекулы воды связаны с анионом за счет водородных связей. Поляризационное взаимодействие между анионом и молекулой воды может

привести к превращению водородной связи в ковалентную, при этом протон, отрываясь от молекулы воды, присоединяется к аниону, а в раствор уходит гидроксид-ион.

$$:\ddot{A}n:^{z-} \cdots\cdots H\Big\}—\ddot{O}\overset{H}{/} \rightleftarrows :\ddot{A}n — H^{(z-1)-}.$$

В результате заряд аниона уменьшается на единицу.

Чем больше заряд и меньше радиус аниона, тем более хорошим донором электронных пар он является, и тем легче происходит отрыв протона от воды. Анионы сильных кислот (Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SO_4^{-2} и др.) обладают слабыми электронодонорными свойствами и гидролизу не подвергаются. Анионы слабых кислот (CN^-, CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, PO_4^{-3}, S^{-2} и др.) являются донорами средней силы и подвергаются гидролизу. Гидролиз многозарядных анионов идет ступенчато. В результате гидролиза среда становится щелочной (pH > 7).

Все известные случаи гидролиза солей можно классифицировать следующим образом:

1. Соли, гидролизующиеся по катиону, — соль образована сильно поляризующим катионом и слабо поляризующим анионом (соль слабого основания и сильной кислоты). Например, NH_4Cl, $FeSO_4$, $AlCl_3$ и др. При растворении таких солей реакция среды кислая.
2. Соли, гидролизующиеся по аниону, — соль образована сильно поляризующим анионом и слабо поляризующим катионом (соль сильного основания и слабой кислоты). Например, Na_2CO_3, KCN, CH_3COONa и др. Реакция среды щелочная.
3. Соли, гидролизующиеся и по катиону, и по аниону, — соль образована сильно поляризующим и анионом, и катионом (соли слабых оснований и кислот). Например, $(NH_4)_2CO_3$, CH_3COONH_4, $(CH_3COO)_3Al$. Растворы солей этого типа в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию, т. е. величина pH близка к 7.

Показателем глубины гидролиза является *степень гидролиза h*, представляющая собой отношение концентрации гидролизованных молекул $C_{гидр}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита:

$$h = \frac{C_{гидр}}{C}.$$

Степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора и увеличением температуры, поскольку гидролиз — процесс эндотермический.

Процесс гидролиза характеризуется константой равновесия. Рассмотрим процесс гидролиза соли, образованной однокислотным сильным основанием и одноосновной слабой кислотой:

$$CH_3COONa + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + NaOH,$$

$$CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-.$$

В этом случае константа равновесия

$$K_р = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [HOH]}.$$

Так как концентрация воды при гидролизе изменяется очень мало, то ее принимают за постоянную величину и переносят в левую часть уравнения:

$$K_р \cdot [HOH] = K_г = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}.$$

Произведение $K_р \cdot [HOH]$ является величиной постоянной и обозначается $K_г$ — *константа гидролиза*. Умножим числитель и знаменатель на равновесную концентрацию водорода и получим:

Произведение $[OH^-] \cdot [H^+]$ дает ионное произведение воды K_w, а отношение

$$\frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

является обратной величиной константы диссоциации слабой кислоты $1/K_{д\,к\text{-}ты}$. В общем виде уравнение принимает вид:

$$K_г = K_w / K_{д\,к\text{-}ты}.$$

Для расчета степени гидролиза объединим два уравнения:

$$K_г = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad и \quad K_г = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты}}$$

$$\frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты}}$$

Примем, что концентрация соли равна $C_{соли}$ (моль/л). Если степень гидролиза равна h, то подверглось гидролизу $C_{соли} \cdot h$ моль/л, не гидролизовано $C_{соли} - C_{соли} \cdot h$ моль/л соли. Вследствие гидролиза образовалось $C_{соли} \cdot h$ моль/л кислоты и $C_{соли} \cdot h$ моль/л OH^-. Учтя это, получим:

$$\frac{C^2_{соли} \cdot h^2}{C_{соли} - C_{соли} h} = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты}},$$

откуда

$$\frac{C_{соли} \cdot h^2}{1 - h} = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты}}.$$

Если величина h мала в сравнении с 1, то получим:

$$C_{соли} \cdot h^2 = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты}};$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{C_{соли} \cdot K_{к\text{-}ты}}} = \sqrt{\frac{K_г}{C_{соли}}}.$$

Как уже было указано, процесс гидролиза приводит к изменению реакции среды. Для вывода формулы расчета pH раствора соли, образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, воспользуемся уравнением:

$$\frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты}}.$$

При гидролизе соли, содержащей однозарядные катион и анион, $[OH^-] = [C_{к\text{-}ты}]$, тогда

$$\frac{[OH^-]^2}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты}}.$$

Если степень гидролиза мала (< 10 %), то концентрация негидролизованной части соли $[CH_3COO^-]$ приблизительно равна $C_{соли}$ (соль, как сильный электролит, практически полностью диссоциирована в растворе). С учетом этого уравнение принимает вид:

$$[OH^-]^2 = \sqrt{\frac{K_w}{C_{соли} \cdot K_{к\text{-}ты}}},$$

Переходя от OH^- к H^+ ($H^+ = \frac{K_w}{[OH^-]}$), получим

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{к\text{-}ты}}{C_{соли}}}; \; pH = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2}\lg K_w - -\frac{1}{2}\lg K_{к\text{-}ты} + \frac{1}{2}\lg C_{соли}.$$

Обозначим $-\frac{1}{2}\lg K_w = 7$, $-\lg K_{к\text{-}ты} = pK_{к\text{-}ты}$, получим формулу для расчета pH

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{к\text{-}ты} - \frac{1}{2}\lg C_{соли}.$$

Следует учитывать, что если степень гидролиза больше 10 %, то вычисление pH следует проводить по более точному уравнению, принимая во внимание, что концентрация негидролизованной части соли $[CH_3COO^-]$ не равна $C_{соли}$.

При гидролизе соли, образованной одноосновной сильной кислотой и однокислотным слабым основанием, константа равновесия равна:

$$NH_4Cl + HOH \leftrightarrow NH_4OH + HCl;$$

$$NH_4^+ + HOH \leftrightarrow NH_4OH + H^+;$$

$$K_р = \frac{[H^+][NH_4OH]}{[NH_4^+][HOH]}.$$

Данную формулу можно преобразовать подобно предыдущему случаю:

$$K_р \cdot [HOH] = K_г = \frac{[H^+][NH_4OH]}{[NH_4^+]}.$$

Умножим числитель и знаменатель на равновесную концентрацию гидроксила и получим:

$$K_г = \frac{[H^+][NH_4OH][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]}.$$

Произведение $[OH^-] \cdot [H^+]$ дает ионное произведение воды K_w, а отношение

$$\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]}$$

является обратной величиной константы диссоциации слабого основания $\frac{1}{K_{д\,осн}}$. В общем виде уравнение принимает вид: $K_г = \frac{K_w}{K_{д\,осн}}$.

Выведем формулу для расчета степени гидролиза

$$K_г = \frac{[H^+][NH_4OH]}{[NH_4^+]} \text{ и } K_г = \frac{K_w}{K_{д\,осн}}$$

Допустим, что соль слабо гидролизуется ($h < 10\%$) и обозначим концентрацию подвергшейся диссоциации соли как и в предыдущем случае, тогда

$$\frac{C^2_{соли}\, h^2}{C_{соли} - C_{соли}\, h} = \frac{K_w}{K_{д\,осн}},$$

откуда

$$\frac{C^2_{соли}\, h^2}{1 - h} = \frac{K_w}{K_{д\,осн}}.$$

Если величина h мала в сравнении с 1, то получим

$$C_{соли} \cdot h^2 = \frac{K_w}{K_{д\,осн}};$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{C_{соли} \cdot K_{к\text{-}ты}}} = \sqrt{\frac{K_г}{C_{соли}}}.$$

Вывод формулы для расчета pH также аналогичен предыдущему с учетом, что $[H^+] = [NH_4OH]$:

$$\frac{K_w}{K_{д\,осн}} = \frac{[H^+][NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w\,[NH_4]}{K_{осн}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{соли}}{K_{к\text{-}ты}}}$$

Перейдем от концентрации ионов водорода к pH:

$$pH = \frac{1}{2}\, pK_w - \frac{1}{2}\, pK_{осн} + \frac{1}{2}\, C_{соли} = 7 - \frac{1}{2}\, pK_{осн} + \frac{1}{2}\, \lg C_{соли}.$$

Константа гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, определяется константой диссоциации как кислоты, так и основания:

$$NH_4NO_2 + HOH \leftrightarrow NH_4OH + HNO_3;$$

$$NH_4^+ + NO_2^- + HOH \leftrightarrow NH_4OH + HNO_3;$$

$$K_г = \frac{[NH_4OH][HNO_2]}{[NH_4^+][NO_2^-]}.$$

Отношения $\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$ и $\frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]}$ согласно константам диссоциации кислоты и основания равны:

$$\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = \frac{[OH^-]}{[K_{осн}]}; \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]} = \frac{[H^+]}{[K_{к\text{-}ты}]}.$$

Следовательно:

$$K_г = \frac{[H^+][OH^-]}{K_{к\text{-}ты} K_{осн}} = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты} K_{осн}}.$$

Степень гидролиза при этом не зависит от исходной концентрации соли. Для подтверждения этого обозначим по-прежнему общую концентрацию соли через $C_{соли}$, а степень гидролиза через h. Тогда число подвергшихся гидролизу молей соли равно $C_{соли} \cdot h$. Из каждой молекулы этой соли при гидролизе образуется одна молекула кислоты и одна молекула основания. Тогда:

$$[HNO_2] = [NH_4OH] = C_{соли} \cdot h$$

Концентрация соли, не подвергшейся гидролизу, равна:

$$C_{соли} - C_{соли} \cdot h = C_{соли}(1 - h)$$

Считая ее практически полностью диссоциированной, в первом приближении имеем;

$$[NO_2^-] = [NH_4^+] = C_{соли}(1 - h)$$

Воспользуемся этими обозначениями для уравнения:

$$K_г = \frac{[NH_4OH][HNO_2]}{[NH_4^+][NO_2^-]} = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты} K_{осн}}$$

Получим:

$$\frac{C_{соли} h \cdot C_{соли} h}{C_{соли}(1 - h) C_{соли}(1 - h)} = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты} K_{осн}} = K_г$$

откуда

$$\frac{h^2}{(1 - h)^2} = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты} K_{осн}} = K_г$$

или

$$\frac{h}{1 - h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{к\text{-}ты} K_{осн}}}$$

В результате гидролиза данной соли pH раствора также не зависит от концентрации соли. В этом случае можно снова принять, что практически $[NH_4OH] = [HNO_2]$ и $[NO_2^-] \approx$ $\approx [NH_4^+] \approx C_{соли}$. В этом случае получим следующее равенство:

$$K_г = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты} K_{осн}} = \frac{[HNO_3]^2}{C^2_{соли}}.$$

С другой стороны, так как

$$[HNO_2] = \frac{[H^+][NO_2]}{K_{HNO_3}} = \frac{[H^+]C_{соли}}{K_{HNO_3}},$$

то, учитывая данное уравнение, получим:

$$K_г = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты} K_{осн}} = \frac{[H^+]^2 C^2_{соли}}{C^2_{соли}}.$$

Решая это уравнение относительно ионов водорода, получим:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{к\text{-}ты}}{K_{осн}}}; pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_{к\text{-}ты} - \frac{1}{2} pK_{осн}.$$

Соль, содержащая в составе молекулы многозарядный катион или анион, как указано выше, подвергается ступенчатому гидролизу, например:

1-я ступень: $Na_2CO_3 + HOH \leftrightarrow NaHCO_3 + NaOH$;

$$2Na^+ + CO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow Na^+ + HCO_3^- + Na^+ + OH^-;$$

$$CO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-.$$

2-я ступень: $NaHCO_3 + HOH \leftrightarrow H_2CO_3 + NaOH$;

$$Na^+ + HCO_3^- + HOH \leftrightarrow H_2CO_3 + Na^+ + OH^-;$$

$$HCO_3^- + HOH \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-.$$

Или

1-я ступень: $AlCl_3 + HOH \leftrightarrow AlOHCl_2 + HCl$;

$$Al^{3+} + 3Cl^- + HOH \leftrightarrow AlOH^{2+} + 2Cl^- + H^+ + Cl^-;$$

$$Al^{3+} + HOH \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+.$$

2-я ступень: $AlOHCl_2 + HOH \leftrightarrow Al(OH)_2Cl + HCl$;

$$AlOH^{2+} + 2Cl^- + HOH \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + Cl^- + H^+ + Cl^-;$$

$$AlOH^{2+} + HOH \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+.$$

3-я ступень: $Al(OH)_2Cl + HOH \leftrightarrow Al(OH)_3 + HCl$;

$$Al(OH)_2^+ + Cl^- + HOH \leftrightarrow Al(OH)_3 + H^+ + Cl^-;$$

$$Al(OH)_2^+ + HOH \leftrightarrow Al(OH)_3 + H^+.$$

Таким образом, ступенчатый гидролиз приводит к образованию кислых и основных солей, но гидролиз по второй и третьей ступеням идет в незначительной степени или же только при создании определенных условий.

Пример. Определите константу и степень гидролиза 0,1 М раствора формиата калия.

Решение. Запишем реакцию гидролиза данной соли:

$$HCOOK + HOH = HCOOH + KOH;$$

$$HCOO^- + K^+ + HOH = HCOOH + K^+ + OH^-;$$

$$HCOO^- + HOH = HCOOH + OH^-.$$

Гидролиз протекает по аниону, воспользуемся соответствующей формулой:

$$K_г = \frac{K_w}{K_{к\text{-}ты}},\ K_г = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-11};$$

$$h = \sqrt{\frac{K_г}{C_{соли}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-11}}{0,1}} = 2,24 \cdot 10^{-5}.$$

В некоторых случаях явление гидролиза отрицательно влияет на проведение реакций химической идентификации, следовательно, необходимо знать способы усиления и подавления гидролиза. Усилить или подавить гидролиз можно тремя способами:

- прибавлением к раствору соли другого электролита, способного подвергаться гидролизу, например кислоты или щелочи;
- изменением концентрации раствора;
- понижением или повышением температуры раствора.

Для усиления гидролиза соли, образованной катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, необходимо добавить основание для связывания получающихся в процессе гидролиза ионов водорода

$$NH_4^+ + HOH \leftrightarrow NH_4OH + H^+.$$

При добавлении основания произойдет нейтрализация кислоты, и динамическое равновесие сдвинется вправо, т. е. гидролиз усилится. Если же к раствору подобной соли прибавить кислоты, то гидролиз затормозится.

Чтобы усилить гидролиз соли, образованной анионом слабой кислоты и катионом сильного основания, необходимо связать свободные ионы гидроксила, получающиеся в процессе гидролиза:

$$CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$$

Прибавление кислоты приводит к нейтрализации основания, и динамическое равновесие сдвигается вправо, т. е. гидро-

лиз усиливается. Если в раствор подобной соли ввести основание, то гидролиз замедлится.

Связать ионы H^+ и OH^- можно добавлением не только щелочей или кислот, но и других электролитов. Например, ионы водорода можно связать в сложные анионы (HCO_3^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ и др.) или в нейтральные молекулы слабых кислот (H_2CO_3, CH_3COOH, H_3BO_3 и т. п.), действуя на растворы гидролизирующихся солей солями, образованными катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, например Na_2CO_3:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-;$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H_2O + CO_2.$$

Ионы гидроксила можно связывать в комплексные ионы $[Co(OH)]^+$, $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$ и др., или в нейтральные молекулы слабых оснований, действуя на растворы гидролизующихся солей солями, образованными катионом слабого основания и анионом сильной кислоты.

Подобно гидролизу, наблюдающемуся в водных растворах, соли также подвергаются сольволизу в неводных растворах. Сольволизом в неводных растворах называют взаимодействие ионов растворенного вещества с ионами растворителя. Например, в среде безводного этилового спирта NH_4^+ и CH_3COO^- реагируют согласно уравнениям:

$$2C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-;$$

$$NH_4^+ + C_2H_5O^- \leftrightarrow NH_3 + C_2H_5OH;$$

$$CH_3COO^- + C_2H_5OH_2^+ \leftrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH.$$

В этом случае также можно рассчитать константы сольволиза. Если сольволиз идет по аниону, следует использовать следующее уравнение:

$$K_c = \frac{K_s}{K_{к\text{-}ты}},$$

где K_s — ионное произведение (константа автопротолиза) данного растворителя;

$K_{к\text{-}ты}$ — константа диссоциации кислоты в данном растворителе.

Если же сольволиз идет по катиону, то соответственно

$$K_c = \frac{K_s}{K_{к\text{-}ты}},$$

где $K_{осн}$ — константа диссоциации основания в данном растворителе.

§ 14. Амфотерность гидроксидов

При проведении некоторых частных реакций данной группы вы убедитесь, что некоторые вещества, в зависимости от условий, могут проявлять свойства и кислот, и оснований. Такое явление получило название амфотерности. Это явление объясняется тем, что в молекулах амфотерных электролитов прочность связи между металлом и кислородом незначительно отличается от прочности связи между кислородом и водородом. Следовательно, диссоциация таких молекул возможна по местам обеих связей. Если обозначить амфотерный электролит формулой ЭОН, то его диссоциацию можно выразить схемой:

$$H^+ + ЭО^- \leftrightarrow ЭОН \leftrightarrow Э^+ + OH^-.$$

К числу амфотерных соединений относятся гидроксиды бериллия, алюминия, хрома, цинка и др. Возьмем в качестве примера гидроксид цинка. Основные его свойства проявляются во взаимодействии с кислотами:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O;$$

лиз усиливается. Если в раствор подобной соли ввести основание, то гидролиз замедлится.

Связать ионы H^+ и OH^- можно добавлением не только щелочей или кислот, но и других электролитов. Например, ионы водорода можно связать в сложные анионы (HCO_3^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ и др.) или в нейтральные молекулы слабых кислот (H_2CO_3, CH_3COOH, H_3BO_3 и т. п.), действуя на растворы гидролизирующихся солей солями, образованными катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, например Na_2CO_3:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-;$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H_2O + CO_2.$$

Ионы гидроксила можно связывать в комплексные ионы $[Co(OH)]^+$, $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$ и др., или в нейтральные молекулы слабых оснований, действуя на растворы гидролизующихся солей солями, образованными катионом слабого основания и анионом сильной кислоты.

Подобно гидролизу, наблюдающемуся в водных растворах, соли также подвергаются сольволизу в неводных растворах. Сольволизом в неводных растворах называют взаимодействие ионов растворенного вещества с ионами растворителя. Например, в среде безводного этилового спирта NH_4^+ и CH_3COO^- реагируют согласно уравнениям:

$$2C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-;$$

$$NH_4^+ + C_2H_5O^- \leftrightarrow NH_3 + C_2H_5OH;$$

$$CH_3COO^- + C_2H_5OH_2^+ \leftrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH.$$

В этом случае также можно рассчитать константы сольволиза. Если сольволиз идет по аниону, следует использовать следующее уравнение:

$$K_c = \frac{K_s}{K_{к\text{-}ты}},$$

где K_s — ионное произведение (константа автопротолиза) данного растворителя;

$K_{к\text{-}ты}$ — константа диссоциации кислоты в данном растворителе.

Если же сольволиз идет по катиону, то соответственно

$$K_c = \frac{K_s}{K_{к\text{-}ты}},$$

где $K_{осн}$ — константа диссоциации основания в данном растворителе.

§ 14. Амфотерность гидроксидов

При проведении некоторых частных реакций данной группы вы убедитесь, что некоторые вещества, в зависимости от условий, могут проявлять свойства и кислот, и оснований. Такое явление получило название амфотерности. Это явление объясняется тем, что в молекулах амфотерных электролитов прочность связи между металлом и кислородом незначительно отличается от прочности связи между кислородом и водородом. Следовательно, диссоциация таких молекул возможна по местам обеих связей. Если обозначить амфотерный электролит формулой ЭОН, то его диссоциацию можно выразить схемой:

$$H^+ + ЭO^- \leftrightarrow ЭOH \leftrightarrow Э^+ + OH^-.$$

К числу амфотерных соединений относятся гидроксиды бериллия, алюминия, хрома, цинка и др. Возьмем в качестве примера гидроксид цинка. Основные его свойства проявляются во взаимодействии с кислотами:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O;$$

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^- = Zn^{2+} + 2Cl^- + 2H_2O;$$
$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O.$$

Гидроксид цинка также легко растворяется в щелочах с образованием цинкатов:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O;$$
$$Zn(OH)_2 + 2Na^+ + 2OH^- = 2Na^+ + ZnO_2^{2-} + 2H_2O;$$
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- = ZnO_2^{2-} + 2H_2O.$$

Следовательно, в системе гидроксида цинка осадок-раствор имеется следующий тип равновесия:

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \leftrightarrow Zn(OH)_2 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2OH^-.$$

Исходя из такого допущения, легко объяснить способность $Zn(OH)_2$ в кислотах и щелочах. При введении в раствор гидроксид-ионов щелочи происходит связывание H^+, образуемого гидроксидом цинка. Вследствие этого раствор становится ненасыщенным относительно $Zn(OH)_2$, что влечет за собой растворение осадка и накопление ZnO_2^{2-}. При действии кислот происходит противоположный процесс: связывание OH^- и накопление в растворе Zn^{2+}, т. е. соли цинка соответствующей кислоты.

Данная схема не дает полного объяснения явления амфотерности. В настоящее время амфотерность рассматривается на основе процессов комплексообразования и гидратации молекул гидроксидов и образующихся из них ионов. Например, при растворении $AlCl_3$ в воде образуются гидратированные молекулы состава $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, так как кислород воды за счет своих неподеленных пар образует более прочные координационные связи с атомом металла, чем атом хлора. Такой же состав имеют и кристаллогидраты, выделяемые из водных растворов хлорида алюминия. Гидратированные молекулы хлорида алюминия, подвергаясь дальнейшей гидратации, диссоциируют на ионы:

$$[Al(H_2O)_6]Cl_3 \leftrightarrow [Al(H_2O)_6]_{гидр}^{3+} + 3Cl^-$$

Гидратированные ионы $[Al(H_2O)_6]_{гидр}^{3+}$ проявляют свойства кислот, так как протоны координационно связанной воды испытывают сильное отталкивающее действие со стороны положительно заряженных ионов алюминия. Вследствие этого связь O—H ослабляется, и в раствор переходят ионы гидроксония и гидроксоаквакомплексы алюминия H_3O^+ и $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}_{гидр}$. В нейтральном растворе этот процесс продолжается до образования нейтрального гидроксида алюминия $[Al(OH)_3(H_2O)_3]_{гидр}$, что выражено следующими уравнениями:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+}_{гидр} + 2H_2O \leftrightarrow [Al(OH)(H_2O)_5]^{3+}_{гидр} + H_3O^+;$$
$$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}_{гидр} + 2H_2O \leftrightarrow [Al(OH)_2(H_2O)_4]^{+}_{гидр} + H_3O^+;$$
$$Al(OH)_2(H_2O)_5]^{2+}_{гидр} + 2H_2O \leftrightarrow [Al(OH)_3]_{гидр} + H_3O^+.$$

Нейтральный гидроксид алюминия в зависимости от pH среды и природы второго компонента, участвующего в реакции, способен диссоциировать или по типу кислот, или по типу оснований, что обусловлено близкими значениями энергии связей между ионами Al^{3+}—O^- и O^-—H^+ в молекуле $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$. Действительно, в кислой среде вследствие связывания ионами гидроксония кислоты OH-ионов образуется снова гидратированная соль алюминия:

$$[Al(OH)_3(H_2O)_3] + 3H_3O^+ + 3Cl^- \leftrightarrow [Al(H_2O)_6]Cl_3 + H_2O.$$

Данный процесс протекает ступенчато. В щелочной же среде происходят отщепление протона от четвертой координационно связанной с катионом алюминия молекулы воды и образование комплексного аниона алюмината $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-_{гидр}$, что схематично можно выразить уравнением:

$$[Al(OH)_3(H_2O)_3] + OH^- \leftrightarrow [Al(OH)_4(H_2O)_2]^-_{гидр} + H_2O.$$

Таким образом, амфотерные соединения одновременно являются донорами протонов (кислотами) и акцепторами протонов (*основаниями), как в приведенном примере; или* проявляют электроноакцепторные (кислотные) или электронодонорные функции.

По величинам констант диссоциации можно определить, какие свойства, кислотные или основные, преобладают у данного соединения. Например, простейшая схема диссоциации гидроксида бериллия имеет вид:

$$2H^+ + BeO_2^{2-} \leftrightarrow Be(OH)_2 \leftrightarrow Be^{2+} + 2OH^-.$$

Оба типа диссоциации характеризуются константами диссоциации:

• для кислоты $K_д = \dfrac{[H^+][BeO_2^{2-}]}{Be(OH)_2} = 10^{-30}$

• для основания $K_д = \dfrac{[H^+][BeO_2^{2-}]}{Be(OH)_2} = 10^{-18}$

Как видно из приведенных численных значений констант, гидроксид бериллия подвергается диссоциации по типу кислоты и по типу основания в неодинаковой степени, основной тип диссоциации преобладает. Следует учитывать, что вследствие образования гидратированных ионов процесс диссоциации протекает несколько более сложно, и амфотерные гидроксиды характеризуются несколькими константами ступенчатой диссоциации. Сравним константы диссоциации некоторых встречающихся в практике химического анализа амфотерных гидроксидов:

Гидроксид	$K_{осн}$	$K_{кисл}$
$Pb(OH)_2$	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-16}$
$Al(OH)_3$	$8 \cdot 10^{-25}$	$4 \cdot 10^{-13}$
$In(OH)_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-34}$	$1 \cdot 10^{-16}$
$Ga(OH)_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
$As(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-14}$	$5{,}7 \cdot 10^{-10}$

Сопоставление приведенных данных показывает, что у одних амфотерных гидроксидов более ясно выражены основные свойства ($Pb(OH)_2$), у других — кислотные ($As(OH)_3$), а у некоторых кислотные и основные свойства выражены в одинаковой степени ($Ga(OH)_3$).

Явление амфотерности широко используется в химическом анализе. Например, при анализе смеси катионов, образующих нерастворимые в воде гидроксиды, на раствор действуют избытком сильного основания. Если среди выделившихся в осадок соединений имеются амфотерные гидроксиды, то в избытке щелочи они растворятся. Например, в ходе анализа смеси, содержащей ионы Fe^{3+} и Al^{3+}, при действии избытка щелочи в осадок выпадает $Fe(OH)_3$, а в растворе остается $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$. Таким образом, катионы трехвалентного железа можно отделить от катионов алюминия. Аналогичным образом амфотерные гидроксиды $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_3$ можно растворить в присутствии других нерастворимых в щелочах гидроксидов. Амфотерные гидроксиды составляют четвертую аналитическую группу *кислотно-основной классификации катионов*, поэтому групповым реагентом для данной группы является избыток щелочи NaOH или KOH. Амфотерность можно использовать не только для отделения амфотерных гидроксидов, но и для проведения проверочных реакций. Например, при открытии ионов бария действием хромата калия в присутствии уксусной кислоты вместе с хроматом бария выпадает осадок хромата свинца, по внешнему виду неотличимый от хромата бария. Чтобы не допустить ошибки, осадок хромата бария и хромата свинца обрабатывают горячим раствором гидроксида натрия. При этом хромат свинца растворяется с образованием плюмбита, а хромат бария остается в осадке.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется гидролизом и какие соли подвергаются гидролизу?
2. Какую реакцию должны иметь водные растворы солей: NH_4NO_3, KCN, $(NH_4)_3PO_4$, $ZnCl_2$? Напишите ионные и молекулярные уравнения реакции гидролиза данных солей.
3. Какие из солей: Na_3PO_4, $Al(NO_3)_3$, NaBr, Cr_2S_3 — подвергаются гидролизу и какая форма гидролиза (простая, ступенчатая, полная) будет для каждой соли?
4. Что такое степень гидролиза? Как изменяется степень гидролиза при увеличении и уменьшении концентрации соли в растворе и повышении температуры?
5. Как отразится на равновесии гидролиза цианида натрия прибавление щелочи или кислоты?
6. Определите степень гидролиза и pH раствора, содержащего 0,2 моль/л хлорида аммония. $K_{осн} = 2 \cdot 10^{-5}$.
7. Объясните, почему при введении в раствор $FeCl_3$ раствора Na_2CO_3 выпадает осадок гидроксида железа (III), а не карбонат железа?
8. Что такое амфотерность?
9. Рассмотрите равновесие в системе гидроксида алюминия осадок—раствор для объяснения амфотерности данного соединения.

§ 15. Окислительно-восстановительные реакции

Все химические реакции можно разделить на два типа. К первому из них относятся реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Например:

$$Ca^{+2}C^{+4}O_3^{-2} = Ca^{+2}O^{-2} + C^{+4}O_2^{-2}.$$

Ко второму типу относятся реакции, идущие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ. Например:

$$2Hg^{+2}O^{-2} = 2Hg^0 + O_2^0.$$

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называют окислительно-восстановительными. Можно дать еще одну формулировку: окислительно-восстановительные реакции — это реакции, при которых происходит переход электронов от одних атомов или ионов к другим.

Рассмотрим основные положения теории окислительно-восстановительных реакций:

1. Окислением — называется процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления при этом повышается. Например:

$$Al - 3\bar{e} = Al^{+3};\ Fe^{+2} - \bar{e} = Fe^{+3}.$$

2. Восстановлением — называют процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления при этом понижается. Например:

$$S + 2\bar{e} = S^{-2};\ Fe^{+3} + \bar{e} = Fe^{+2}.$$

3. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называют *восстановителями*. Во время реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называют *окислителями*. Во время реакции они восстанавли-

ваются. В качестве восстановителей в аналитической химии чаще всего используют сероводород H_2S в кислой среде, сернистую кислоту H_2SO_3, оксид серы (IV) SO_2, йодоводородную кислоту HI, свободные металлы и т. д. В качестве окислителей используют свободные галогены Cl_2, I_2, азотную кислоту HNO_3, перманганат калия $KMnO_4$, пероксид водорода H_2O_2, висмутат натрия $NaBiO_3$, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$.

4. Окисление всегда сопровождается восстановлением и, наоборот, восстановление всегда связано с окислением:

восстановитель — $\bar{e}$ ↔ *окислитель;*

окислитель + $\bar{e}$ ↔ *восстановитель.*

При вычислении степени окисления в химических соединениях следует помнить:

1) в целом молекула электронейтральна;
2) степень окисления атомов водорода +1, за исключением гидридов, где его степень окисления равна –1;
3) степень окисления атомов кислорода равна –2;
4) степень атомов окисления щелочных металлов +1.

В ионных соединениях, содержащих простые анионы, степень окисления иона определяется его электрическим зарядом, например $Na^{+}Cl^{-}$. В соединениях, содержащих сложные анионы, вначале расставляют степени окисления над элементами, имеющими постоянные степени окисления. Например, в $KMnO_4$ степень окисления K^{+1}, O^{-2}. Исходя из алгебраической суммы зарядов атомов кислорода (-8) и калия (+1), можно определить степень окисления атома марганца, учитывая электронейтральность молекулы, — Mn^{+7}.

Окислительно-восстановительные реакции делятся на следующие типы:

реакции межмолекулярного окисления—восстановления:

$$K_2Mn^{+6}O_4 + 8HCl^{-} = 2KCl + Mn^{+2}Cl_2 + 2Cl_2^0 + 4H_2O;$$

реакции внутримолекулярного окисления—восстановления. В таких реакциях обмен электронами происходит между атомами разных элементов, входящих в состав одной молекулы:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

или одного элемента, входящего в состав одной молекулы, но находящегося в разных степенях окисления:

$$N^{-3}H_4N^{+3}O_2 = N_2^0 + 2H_2O;$$

реакции самоокисления-самовосстановления. В этом случае происходит распад вещества на соединения одного и того же элемента одновременно более низкой и более высокой степеней окисления (реакция диспропорционирования):

$$Cl_2^0 + H_2O = HCl^{-} + HOCl^{+}.$$

При составлении уравнения окислительно—восстановительной реакции необходимо определить восстановитель, окислитель и число отдаваемых и принимаемых электронов. Как правило, коэффициенты подбирают, используя либо метод *электронного баланса*, либо метод *электронно-ионного баланса* (так называемый метод *полуреакций*).

В качестве примера составления уравнений окислительно-восстановительных реакций рассмотрим процесс окисления меди концентрированной азотной кислотой:

$$Cu + HNO_{3\,(конц)} \rightarrow$$

Прежде всего определим продукты реакции. HNO_3 является сильным окислителем, поэтому медь будет окисляться до Cu^{+2}, при этом HNO_3 восстанавливается до NO_2:

$$Cu + HNO_{3\,(конц)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O.$$

Вначале уравняем данную реакцию методом электронного баланса.

Процесс восстановления:
$N^{+5} + 1\bar{e} \rightarrow N^{+4}$.

Процесс окисления:
$Cu^0 - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{+2}$.

Общий баланс:

$$\begin{array}{l|l} 1 & Cu^0 - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{+2}. \\ 2 & N^{+5} + 1\bar{e} \rightarrow N^{+4}. \end{array}$$

$$Cu^0 + 2N^{+5} \rightarrow Cu^{+2} + 2N^{+4}.$$

Две молекулы HNO_3 идут на окисление Cu, и еще две молекулы HNO_3 нужны на образование $Cu(NO_3)_2$:

$$Cu^0 + 4HNO_{3\,(конц)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2.$$

Чтобы уравнять водород и кислород, добавляем в правую часть две молекулы воды:

$$Cu^0 + 4HNO_{3\,(конц)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Применим метод электронно-ионного баланса. В этом методе рассматривают переход электронов от одних атомов или ионов к другим с учетом характера среды (кислая, щелочная или нейтральная), в которой протекает реакция. При составлении уравнений процессов окисления и восстановления используются реально существующие частицы в растворе. Кроме того, как и при составлении сокращенных ионных уравнений, вещества малодиссоциирующие, плохорастворимые или выделяющиеся в виде газа следует писать в молекулярной форме.

Рассмотрим для нашего случая полуреакцию окисления:

$$Cu^0 - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{+2}.$$

Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления нитрат-иона:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2.$$

Уравниваем слева и справа атомы кислорода, добавив справа молекулу воды. Тогда слева следует добавить два атома водорода в виде существующих в растворе ионов H^+:

$$NO_3^- + 2H^+ \rightarrow NO_2 + H_2O.$$

Для уравнивания заряда к левой части (заряд + 1) добавим 1 электрон:

$$NO_3^- + 2H^+ + 1\bar{e} \rightarrow NO_2 + H_2O.$$

Окончательно имеем:

$$\begin{array}{l|l} 1 & Cu^0 - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{+2}. \\ 2 & NO_3^- + 2H^+ + 1\bar{e} \rightarrow NO_2 + H_2O. \end{array}$$

$$Cu^0 + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Cu^{+2} + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Получили сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции. Добавив в обе части соответствующее количество ионов NO_3^-:

$$\begin{array}{l} Cu^0 + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Cu^{+2} + 2NO_2 + 2H_2O. \\ \qquad\qquad + 2NO_3^- \qquad\qquad\qquad + 2NO_3^- \end{array}$$

получим молекулярное уравнение реакции:

$$Cu^0 + 4HNO_{3\,(конц)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Метод электронно-ионного баланса более правилен и универсален по сравнению с методом электронного баланса и имеет неоспоримое преимущество при подборе коэффициентов во многих окислительно-восстановительных реакциях, в частности с участием органических соединений, в которых даже процедура определения степеней окисления в некоторых случаях является очень сложной.

Рассмотрим, например, процесс окисления этилена $CH_2{=}CH_2$, проходящий при пропускании его через водный раствор перманганата калия $KMnO_4$. В результате этилен окисляется до этиленгликоля $HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$ ($C_2H_6O_2$), а перманганат восстанавливается до оксида марганца (IV):

$$KMnO_4 + H_2O + 3C_2H_4 \rightarrow 2MnO_2 + 3C_2H_6O_2.$$

Кроме того, как будет очевидно из итогового уравнения баланса, образуется также гидроксид калия:

2 | $MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$.

3 | $C_2H_4 + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow C_2H_6O_2$.

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3C_2H_4 + 6OH^- \rightarrow 2MnO_2 + 3C_2H_6O_2 + 8OH^-.$$

После проведения сокращений и в правой, и в левой частях $6OH^-$, записываем уравнение в окончательном молекулярном виде, добавив в обе части ионы калия:

$$2KMnO_4 + 4H_2O + 3C_2H_4 \rightarrow 2MnO_2 + 3C_2H_6O_2 + 2KOH.$$

Метод электронно-ионного баланса позволяет учитывать реакцию среды. Например:

Кислая среда. $Cu^0 + H^+NO_3^- = Cu^{2+}(NO_3^-)_2 + NO^0 + H_2^+O^-$.

Из степеней окисления видно, что в результате реакции атом меди окисляется до катиона Cu^{2+}, а анион NO_3^- восстанавливается до оксида азота NO^0

$Cu^0 - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{2+}$	2	3
$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightarrow NO^0 + 2H_2O$	3	2

Суммируя оба уравнения, получим:

$3Cu^0 + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{2+} + 2NO^0 + 6H_2O$.

$3Cu^0 + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 6H_2O$.

Щелочная среда. $K^+CrO_2^- + Br_2^0 + KOH = K_2^+CrO_4^{2-} + K^+Br^- + H_2O$.

Полуреакции:

$CrO_2^- + 4OH^- - 3\bar{e} \rightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O$	3	2
$Br20 + 2\bar{e} \rightarrow 2Br^-$	2	3

Суммарная ионная реакция:

$2CrO_2^- + 8OH^- + 3Br_2^0 = 2CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3Br_2^0 + 6Br^-$

молекулярная: $2KCrO_2 + 3Br_2 + 8KOH = 2K_2CrO_4 + KBr + H_2O$

В рассмотренном методе составления уравнений реакций априори предполагалось, что данная реакция возможна. Можно ли предсказать направление окислительно-восстановительных реакций? Как и в общем случае любой химической реакции, определяющим фактором служит знак изменения изобарного потенциала. Если изменение энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции меньше нуля, то реакция будет протекать в прямом направлении. Если же указанное изменение энергии больше нуля ($\Delta G > 0$), то прямая реакция в данных условиях невозможна, а возможна лишь обратная реакция. Для расчета ΔG реакции используются ΔG^0 реакций образования продуктов и исходных веществ, которые для стандартных состояний приводятся в справочниках.

Рассмотрим для примера взаимодействие магния и палладия с водой:

$$Mg^0 + H_2^+O\ (ж) = Mg^{+2}O + H_2^0,$$

$$Pd^0 + H_2^+O\ (ж) = Pd^{+2}O + H_2^0.$$

Для первой реакции $\Delta G^0 = -94{,}5$ кДж/моль. Следовательно, окисление магния водой в этих условиях возможно, а обратная реакция водорода оксидом магния невозможна. Изменение стандартной энергии Гиббса второй реакции равно +126,5 кДж/моль, и прямая реакция окисления палладия водой невозможна. При данных условиях возможно лишь окисление водорода оксидом палладия.

Для более точного расчета следует пользоваться уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_D^d a_F^f}{a_B^b a_C^c},$$

или для разбавленных растворов:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{c_D^d c_F^f}{c_B^b c_C^c}.$$

О направлении окислительно-восстановительной реакции можно судить также по величине и знаку стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ϕ^0. Значение ϕ^0 характеризует полуреакции восстановления следующего общего вида:

{окисленная форма} + $n\bar{e}$ → {восстановленная форма}.

Величину окислительно-восстановительного потенциала можно определить, пользуясь уравнением Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где E^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной системы;

a_{ox} — активности окисленной формы;

a_{red} — активности восстановленной формы;

n_e — количество электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции.

Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом называется электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях (T = 298°K, P = 101,3 кПа) в растворах с активностью ионов, равной единице. Он является объективной характеристикой «силы» данного окислителя или восстановителя. Чем больше положительное значение потенциала, тем более сильным является окислитель. Например, стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары галоген/галогенид уменьшается в ряду

$$E^0(F_2/2F^-) = 2,87\ В > E^0(Cl_2/2Cl^-) = 1,36\ В > E^0(Br_2/2Br^-) = 1,07\ В > E^0(I_2/2I^-) = 0,54\ В$$

Следовательно, более сильным окислителем является фтор, а наименее сильным окислителем среди галогенов является йод.

Для разбавленных растворов активности можно заменить концентрацией, так как коэффициенты активности в этом случае близки к единице:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}.$$

Например, для реакции

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 - \frac{RT}{5F} \cdot \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Концентрация воды при составлении уравнения принимается за постоянную величину (так как она находится в избытке и ее величина в ходе реакции изменяется незначительно) и входит в состав стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

Если в окислительно-восстановительной реакции принимают участие ионы водорода, то pH влияет на величину окислительно-восстановительного потенциала. Например:

$$MnO_2 + 2H_2O - 3\bar{e} \rightarrow MnO_4^- + 4H^+;\ E^0 = 1,67\ В$$

кислая среда

$$MnO_2 + 4OH^- - 3\bar{e} \rightarrow MnO_4^- + 2H_2O;\ E^0 = 0,57\ В$$

щелочная среда

Следовательно, изменяя концентрацию ионов водорода, можно уменьшать или увеличивать окислительно-восстановительный потенциал, что дает возможность проводить желаемые реакции окисления восстановления данных ионов в присутствии ионов других окислителей и восстановителей. Например, подбирая соответствующие буферные смеси, отличающиеся друг от друга определенным значением pH раствора, т. е. меняя концентрацию ионов водорода в реагирующей смеси, можно последовательно (или раздельно) окислять перманганатом галогенид-ионы I^-, Br^-, Cl^- при

их совместном присутствии. Изменяя pH, можно даже изменить направление реакции. Например, реакция

$$AsO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^- \leftrightarrow AsO_3^{2-} + I_2 + H_2O$$

в кислой среде протекает слева направо, а в нейтральной и щелочной — справа налево.

Алгебраическое значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала, как уже сказано, характеризует окислительную активность соответствующей окисленной формы. Поэтому сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет *ответить на вопрос: протекает та или иная окислительно-восстановительная реакция?* Количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления:

$$E_{ox}^0 - E_{red}^0 > 0$$

Например, реакция

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

состоит из пар Br_2/Br^- и Cl_2/Cl^-. Для рассматриваемых пар стандартные потенциалы равны $E_{Br_2/Br^-} = 1{,}09$В, $E_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}36$ В. Пара с большим стандартным потенциалом будет играть роль окислителя по отношению к паре с меньшим стандартным потенциалом. Так как 1,36 > 1,09, то реакция будет протекать в направлении окисления Br^- до свободного Br_2.

Если же учитывать активности ионов, принимающих участие в реакции окисления—восстановления, получим:

$$E_{ox} = E_{red}, \text{ или}$$

$$E_{ox}^0 + \frac{RT}{5F}\ln\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} - E_{red} + \frac{RT}{5F}\ln\frac{[Br_2]}{[Br^-]^2} > 0$$

Запишем данное уравнение в общем виде для системы, находящейся в равновесии:

$$Ox_1 + Red_2 \leftrightarrow Red_1 + Ox_2$$

$$E_{ox_1}^0 + \frac{RT}{n_eF}\ln\frac{[Ox_2][Red_1]}{[Red_2][Ox_1]} = E_{red_2} + \frac{RT}{n_eF}\ln\frac{[Ox_2][Red_1]}{[Red_2][Ox_1]}$$

После несложного преобразования получим

$$\frac{n_eF(E_{ox_1} - E_{red_1})}{RT} = ln\frac{[Ox_2][Red_1]}{[Red_2][Ox_1]}$$

Выражение $\ln\frac{[Ox_2][Red_1]}{[Red_2][Ox_1]}$ представляет собой логарифм константы равновесия K_c. Тогда

$$ln\,K_c = \frac{n_eF(E_{ox_1} - E_{red_1})}{RT}$$

Пример. Определить константу равновесия реакции йода с диоксидом серы.

Решение. Реакция протекает по уравнению:

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4.$$

Запишем соответствующие полуреакции

$$I_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2I^-;\ E^0 = 0{,}54\ В;$$

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow SO_2 + 2H_2O;\ E^0 = 0{,}17\ В.$$

Определим величину константы равновесия:

$$\lg K = \frac{n_eF(E_{ox_1} - E_{red_1})}{2{,}3RT} = \frac{2 \cdot 96500\,(0{,}54 - 0{,}17)}{2{,}3 \cdot 8{,}31 \cdot 298} = 12{,}54;$$

$$K = 3{,}5 \cdot 10^{12}.$$

Большая величина рассчитанной константы равновесия показывает, что реакция по приведенному уравнению протекает практически необратимо. Однако большое числовое

значение константы равновесия еще не гарантирует высокой скорости реакции. Константа равновесия дает возможность рассчитать концентрации веществ при наступлении равновесия, но не позволяет предвидеть, как скоро оно наступит.

Контрольные задачи и вопросы

1. Что называется двойным электрическим слоем? Опишите механизм его возникновения.
2. Выведите формулу для определения электродного потенциала металла.
3. Зависит ли величина электродного потенциала от pH?
4. Что называется стандартным электродным потенциалом?
5. Рассчитайте электродный потенциал никелевого электрода с активностью ионов 0,1 моль/л, если стандартный электродный потенциал равен — 0,25 В.
   Ответ: — 0,28 В.
6. Вычислите, насколько изменится электродный потенциал меди (E^0 = 0,337 В), погруженной в 1М раствор $CuSO_4$, если раствор разбавить в 10 раз, считая, что коэффициент активности ионов меди не изменится при разбавлении.
   Ответ: 0,0295 В.
7. Потенциал Никелевого электрода в растворе сульфата никеля при 25 °С равен — 0,275 В. Вычислите активность никеля в растворе.
   Ответ: 0,142.
8. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?

9. Дайте определение следующим понятиям: окислитель, восстановитель, окисление, восстановление.
10. Как рассчитывается степень окисления элементов в химических соединениях?
11. Рассчитайте степень окисления серы в соединении $Al_2(SO_4)_3$.
12. Что такое стандартный окислительно-восстановительный потенциал?
13. Как определить направление окислительно-восстановительной реакции по значениям окислительно-восстановительных потенциалов ионных пар?
14. Сформулируйте правила расстановки коэффициентов в методе электронно-ионного баланса.
15. Расставьте коэффициенты, пользуясь методом электронно-ионного баланса в следующих окислительно-восстановительных реакциях:
    а) $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$;
    б) $HClO_3 + H_2SO_3 = HCl + H_2SO_4$;
    в) $K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$;
    г) $KI + H_2O_2 = KOH + I_2$;
    д) $SnCl_2 + NaOH + Bi(NO_3)_3 = Bi + Na_2SnO_3 + H_2O$.

§ 16. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В качестве реагентов аналитических реакций широко распространены комплексные соединения, например при анализе катиона K^+ используется гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_3)_3]$. Процесс комплексообразования также может происходить в ходе качественной реакции, например, алюминий дает комплексные соединения с ализарином и алюминоном.

Комплексными или координационными соединениями называются сложные соединения, у которых имеются связи, образованные по донорно-акцепторному механизму. Согласно координационной теории А.Вернера комплексные соединения состоят из двух сфер: внешней и внутренней. У $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ионом внешней сферы являются ионы Na^+. Внутренняя сфера, называемая также комплексом, включает центральный ион, вокруг которого координируются (геометрически правильно располагаются в пространстве) отрицательно заряженные ионы или нейтральные молекулы. Внутреннюю сферу при написании формулы заключают в квадратные скобки — $[Co(NO_2)_6]^{3-}$. Центральный ион называется комплексообразователем, а координируемые им ионы или молекулы — лигандами. Хотя способность к комплексообразованию — общее свойство химических элементов, но наиболее прочные комплексы образуют металлы, имеющие вакантные *d*-орбитали. В блоках периодической системы комплексообразующая способность уменьшается примерно в следующем порядке: $f > d > p \geq s$. Например, для жизнедеятельности человека особенно важны комплексные соединении таких *d*-элементов, как Fe, Co, Cu, Zn, Mn, Mo. Амфотерные *p*-элементы Al, Sn, Pb также образуют различные комплексы, биогенные *s*-элементы могут образовывать непрочные комплексные соединения только с лигандами определенной структуры. В данном примере центральным ионом является Co^{3+}. Число лигандов, координируемых комплексообразователем, называют координационным числом. В данном случае оно равно 6.

В зависимости от заряда различают анионные комплексы, например, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$; катионные комплексы, например, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$; нейтральные комплексы — $[Ni(CO)_4]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Нейтральные комплексы не имеют ионов внешней сферы. Заряд комплекса численно равен сумме заряда центрального иона и зарядов лигандов. Например, заряд Z комплекса $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ равен $Z = +3 + 6 \cdot (-1) = -3$.

К числу лигандов относятся простые анионы, такие как Cl^-, F^-, S^{2-}, Br^-, I^-, сложные анионы, например CN^-, NCS^-, NO_2^-, *молекулы, например* H_2O, NH_3, CO, H_2NCH_2 CH_2NH_2 (En). Ионы или отдельные атомы ионов или молекул лигандов имеют неподеленные пары электронов. В зависимости от того, какое число вакантных орбиталей у комплексообразователя занимают лиганды, они подразделяются на монодентатные (одна орбиталь), например Cl^-, CN^-; бидентатные (две орбитали), например En; полидентатные, например этилендиаминотетрауксусная кислота.

К комплексным соединениям, содержащим молекулярные монодентантные лиганды, относятся:

- аквакомплексы, или гидраты, лигандами являются молекулы воды, например $[Cu(H_2O)_4]SO_4$. В водных растворах таких соединений каждый ион гидратирован, при кристаллизации некоторые из веществ способны удерживать определенное число молекул, образуя кристаллогидраты;
- аммиакаты, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака, например $[PtCl_3(NH_3)_3]Br$;
- карбонилы, в которых лигандами служат молекулы оксида углерода, например $[Fe(CO)_5]$.

4*

К комплексным соединениям, содержащим ионные лиганды, относятся ацидокомплексы, у которых в качестве лиганд выступают анионы какой-либо кислоты, например $Na_3[Co(NO_3)_3$. К ацидокомплексам также относятся соединения, называемые двойными солями, например $3NaF \cdot AlF_3$; $CuCl_2 \cdot KCl$.

В аналитической химии (количественный анализ) широко распространены циклические комплексные соединения на основе аминополикарбоновых кислот, например этилендиаминотетрауксусная кислота и ее соли (комплексоны).

Существуют также многоядерные комплексные соединения, в которых два или несколько комплексообразователей соединены посредством лигандов. Например, в двухъядерном комплексном соединении $[(NH_3)_5Cr{-}OH{-}Cr(NH_3)_5]$ два иона Cr^{6+}, являющихся комплексообразователями, связаны посредством группы OH. Такая связующая группа называется мостиковой. В качестве мостиковых групп могут выступать все полидентатные лиганды (за исключением лигандов, образующих комплексоны), а также монодентатные *лиганды, обладающие неподеленными электронными парами*: F^-, Cl^- и др.

При составлении названия комплексного соединения первым упоминается анион в именительном падеже, затем катион в родительном, независимо от того, какой из этих ионов комплексный. В названии комплексного иона сначала перечисляются лиганды в алфавитном порядке с приставками, обозначающими их число. Если комплексный ион — анион, название комплексообразователя содержит суффикс -ат. После названия указывается степень окисления центрального иона. Например,

$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ — гексанитрокупрат (II) натрия-свинца;
$[PtCl_3(NH_3)_3]Br$ — бромид триамминтрихлроплатины (IV);
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — диамминдихлорплатина (II).

Комплексные соединения подвергаются ступенчатой диссоциации. По первой ступени происходит диссоциация на ионы внешней сферы и комплексный ион. Комплексные соединения являются сильными электролитами, и диссоциация по первой ступени протекает легко:

$$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6] \leftrightarrow 2Na^+ + Pb^{2+} + [Cu(NO_2)_6]^{4-}.$$

Диссоциации по второй ступени подвергается комплексный ион и она протекает по типу слабых электролитов

$$[Cu(NO_2)_6]^{4-} \leftrightarrow Cu^2+ + 6NO_2^-.$$

Применяя закон действия масс к этому процессу, получим константу нестойкости данного комплексного иона:

$$K_н = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [NO_2^-]}{[[Cu(NO_2)_6^{4-}]}.$$

Чем больше константа нестойкости, тем легче проходит процесс диссоциации по второй ступени.

Пользуясь константой нестойкости, можно определить концентрацию частиц в растворе, образующихся при распаде комплексного иона.

Пример. Определить концентрацию ионов Zn^{2+}, NH_3 в 1М растворе $[Zn(NH_3)_4]Cl_2 \cdot K_н = 2{,}6 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Запишем I и II ступень диссоциации:

$$[Zn(NH_3)_4]Cl_2 \leftrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-;$$
$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4NH_3.$$

Константа нестойкости равна:

$$K_н = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[[Zn^{2+}(NH_3)_4]^{2+}]}.$$

Обозначим концентрацию ионов цинка за x, тогда концентрация молекул NH_3 равна 4x, концентрация комплексных ионов равна 1-x. Подставим эти значения в константу нестойкости

$$K_н = \frac{x \cdot (4x)^4}{(1 - x)}$$

Так как $x << 1$, то $1 - x \approx 1$

$K_н = 4^4 x^5 = 2{,}6 \cdot 10^{-10}$; $x = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Величина, обратная константе нестойкости, называется константой устойчивости $K_у$ и по ее значению с помощью уравнения изотермы химической реакции (VII.1) можно рассчитать стандартную энергию Гиббса образования комплекса:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_у$$

Эта величина является энергетической характеристикой реакции образования комплексных соединений. Ее часто в справочниках и пособиях обозначают β, а логарифм константы устойчивости lg β.

Устойчивость комплексных соединений зависит как от природы центрального атома, так и от природы связанных с ним лиганд, но следует отметить, что полидентантные лиганды связываются с ионами металла гораздо сильнее, чем монодентантные лиганды с теми же донорными атомами. Например, прочность хелатных этилендиаминовых комплексов $[Me(En)_2]^{n+}$ на 8—10 порядков выше, чем прочность комплексных ионов тех же металлов Me с аммиаком $[Me(NH_3)_4]^{n+}$. Повышенная устойчивость хелатных комплексов объясняется дополнительной координацией за счет взаимосвязанности донорных атомов.

Процесс образования (и диссоциации) комплексного соединения в действительности протекает ступенчато. Например, реакция образования комплекса иона свинца с ионом йодида проходит через следующие промежуточные стадии, характеризующиеся соответствующими ступенчатыми константами устойчивости:

$Pb^{2+} + I^- \rightarrow [PbI]^+$ $\qquad \beta_1 = \frac{[PbI]^+}{[Pb^{2+}] \cdot [I^-]}$; $\lg \beta_1 = 1{,}26$;

$[PbI]^+ + I^- \rightarrow [PbI_2]$ $\qquad \beta_2 = \frac{[PbI_2]}{[Pb]^- \cdot [I^-]}$; $\lg \beta_2 = 2{,}8$;

$[PbI_2] + I^- \rightarrow [PbI_3]^-$ $\qquad \beta_3 = \frac{[PbI_3]^-}{[Pb]_2 \cdot [I^-]}$; $\lg \beta_3 = 3{,}42$;

$[PbI_3]^- + I^- \rightarrow [PbI_4]^{2-}$ $\qquad \beta_4 = \frac{[PbI_4]^{2-}}{[Pb_3]^- \cdot [I^-]}$; $\lg \beta_4 = 3{,}92$.

Ступенчатые константы устойчивости связаны с общей простым соотношением:

$$\beta_n = \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4.$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Что является комплексообразователем?
2. Что называется лигандом?
3. Дайте определение координационного числа.
4. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях: $[Pt(NH_3)_2]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$, K_2SiF_6. Дайте названия данным соединениям.
5. Написать координационные формулы следующих комплексных соединений и обосновать выбор комплексообразователя: $2Ba(OH)_2 \cdot Cu(OH)_2$; $3NaF \cdot AlF_3$; $CoCl_3 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$; $3KCN \cdot Fe(NO_3)_3$
6. Составьте координационные формулы следующих соединений: 1. триамминтринитрокобальт; 2. нитрат пентааминроданокобальта (III); 3. бромопентонитроплатинат (IV) калия; 4. гексацианокобальтат (III) гексаамминокобальта (III); 5. тетрахлороплатинат (II) тетраамминдигидроксоплатины (IV).

Раздел 2
ОБНАРУЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИОНОВ И АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ИОНОВ

§ 1. ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

1.1 Реакции катиона K^+

1) Гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$ дает с растворами солей калия белый кристаллический осадок:

$$KCl + NaHC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6\downarrow + NaCl$$

Для проведения реакции в пробирку налейте 4—5 капель раствора соли калия и прибавьте столько же капель раствора гидротартрата натрия. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой — выпадет белый кристаллический осадок. Убедитесь, что осадок кристаллический. После этого испытайте действие на осадок кислот и щелочей. Для этого взмутите раствор и разделите его на три пробирки. К первой пробирке прибавьте 1—2 капли щелочи, ко второй — сильной кислоты, к третьей — 2 капли дистиллированной воды и, перемешивая стеклянной палочкой, нагрейте на водяной бане. Что вы наблюдаете? Сделайте выводы.

2) Гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает с катионом K^+ желтый осадок комплексной соли гексанитрокобальтата (III) калия-натрия:

$$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow 2NaCl + K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow.$$

К капле раствора соли калия прибавьте 1—2 капли раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Образуется осадок ярко-желтого цвета, растворимый в сильных кислотах. Присутствие щелочей мешает реакции, так как щелочи, разлагая реактив, образуют темно-бурый осадок гидроксида кобальта $Co(OH)_3$. Следует иметь в виду, что катион NH_4^+ образует с гексанитрокобальтатом (III) натрия такой же осадок и поэтому мешает определению иона калия.

3) Микрокристаллоскопическая реакция. Гексанитрокупрат (II) натрия-свинца $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ с катионами K^+ образует кубические кристаллы черного или коричневого цвета состава $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$:

$$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6] + 2KCl \rightarrow K_2Pb[Cu(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl.$$

Для проведения опыта каплю раствора соли калия поместите на предметное стекло и досуха выпарьте его над плитой. После того как соль остынет, обработайте ее реактивом *гексанитрокупрата (II) натрия-свинца. Образование* характерных черных кубических кристаллов наблюдают с помощью микроскопа. При проведении реакции следует иметь в виду, что pH раствора исходной соли должен быть равен 6—7. Этой реакции мешают ионы аммония, образующие с реактивом схожие кристаллы.

4) Окрашивание пламени. Платиновую или нихромовую проволоку тщательно очистите от следов солей прокаливания. Для этого смочите ее в соляной кислоте и прокалите в пламени горелки (до полного исчезновения окраски пламени). Прикоснитесь раскаленной проволокой к кристаллам

соли калия. Приставшие к проволоке крупинки соли внесите в пламя горелки. Бледно-фиолетовое окрашивание пламени горелки свойственно солям калия. Смотрите лучше через синее стекло или через плоский флакон с раствором индиго.

1.2 Реакции катиона Na^+

1) Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 образует с катионами Na^+ белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:

$$NaCl + KH_2SbO_4 \rightarrow NaH_2SbO_4\downarrow + KCl.$$

Возьмите 5 — 6 капель раствора соли натрия, прибавьте такой же объем раствора дигидроантимоната калия KH_2SbO_4 и потрите стенки пробирки стеклянной палочкой. Выпадет белый осадок. Убедитесь, что осадок кристаллический. При проведении опыта следует иметь в виду, что концентрация натрия должна быть достаточно высокой, поэтому разбавленные растворы упаривают, среда должна быть нейтральной или слабощелочной, так как кислоты разлагают дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 с образованием аморфного осадка метасурьмяной кислоты $HSbO_3$; реакцию надо вести на холоде.

2) Микрокристаллоскопическая реакция. Для ее проведения поместите на предметное стекло каплю раствора соли натрия. Осторожно выпарьте ее досуха. Охлажденный осадок обработайте каплей раствора уранилацетата $UO_2(CH_3COO)_2$. Рассмотрите под микроскопом образовавшиеся правильной тетраэдрической или октаэдрической формы кристаллы натрийуранилацетата $CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$.

3) Окрашивание пламени. Очистите платиновую или нихромовую проволоку, смочите ее исследуемым раствором и внесите в бесцветное пламя горелки. Пламя горелки окрашивается в желтый цвет. Реакция очень чувствительна, поэтому о присутствии натрия можно судить лишь в том случае, если интенсивно-желтая окраска не исчезнет через 10—15 с.

1.3 Реакции катиона NH_4^+

1) Щелочи разлагают соли аммония с выделением газообразного аммиака:

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3\uparrow + NaCl + H_2O.$$

Для проведения эксперимента на часовое стекло (или в пробирку) поместите 2 — 3 капли раствора соли аммония и 3 — 4 капли раствора щелочи и слегка нагрейте. Обратите внимание на запах выделяющегося газа. Для обнаружения аммиака подержите над часовым стеклом влажную лакмусовую бумагу так, чтобы она не касалась жидкости и стекла.

2) Реактив Несслера (смесь комплексной соли $K_2[HgI_4]$ и KOH) образует с катионом аммония красно-бурый осадок:

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2-} + 4OH^- \rightarrow [OHg_2NH_2]I\downarrow + 7I^- + 3H_2O.$$

К капле раствора соли аммония добавьте 1 — 2 капли реактива Несслера, при этом выпадет осадок. Реакция очень чувствительная. Следует иметь в виду, что получаемый осадок растворим в солях аммония, поэтому реактив Несслера нужно брать в избытке. Кроме того, обнаружению катиона аммония мешают катионы Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и т. д.

§ 2. ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ I ГРУППЫ

Катион аммония NH_4^+ можно открыть в отдельной пробе в присутствии катионов K^+ и Na^+ действием реактива Нес-

слера. Для последующего определения ионов натрия и калия присутствие катиона аммония нежелательно, и в случае определения его удаляют. Для этого 15 — 20 капель исследуемого раствора помещают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха, а затем прокаливают до прекращения выделения «белого дыма»:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3\uparrow + HCl.$$

Охлаждают содержимое чашки и растворяют его в 8 — 10 каплях дистиллированной воды. После чего проверяют на полноту осаждения катиона аммония реактивом Несслера. Лишь затем приступают к обнаружению катионов Na^+ и K^+ с помощью соответствующих частных реакций.

§ 3. ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ II ГРУППЫ

3.1 Действие группового реагента

Групповым реагентом II аналитической группы катионов является соляная кислота HCl. Катионы Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} при взаимодействии с ней образуют труднорастворимые в воде и разбавленных кислотах осадки:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow;$$
$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow;$$
$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow.$$

Растворимость хлоридов различна. При температуре 100 ^{0}C растворимость хлорида свинца увеличивается в три раза, в то время как растворимость хлоридов серебра и ртути практически не меняется. Это свойство используется для отделения катиона Pb^{2+} от катионов Ag^+ и Hg_2^{2+}.

Хлорид ртути Hg_2Cl_2 при взаимодействии с раствором аммиака образует хлорид димеркураммония, который неустойчив и разлагается на малорастворимый хлорид меркураммония и металлическую ртуть, которая придает осадку черный цвет. Это позволяет отделить катион Hg_2^{2+} от катиона Ag^+:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH \rightarrow [Hg_2NH_2]Cl\downarrow + NH_4^+ + Cl^- + 2H_2O;$$
$$[Hg_2NH_2]Cl\downarrow \rightarrow [NH_2Hg]Cl\downarrow + Hg\downarrow.$$

Хлорид серебра хорошо растворим под действием аммиака с образованием комплексной соли:

$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O.$$

3.2 Реакции катиона Ag^+

1) Бромид и йодид калия KBr и KI образуют с катионом Ag^+ бледно-желтый осадок бромида серебра AgBr и желтый осадок йодида серебра AgI:

$$AgNO_3 + KBr = AgBr\downarrow + KNO_3;$$
$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow;$$
$$AgNO_3 + KI = AgI\downarrow + KNO_3;$$
$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow.$$

В две пробирки поместите 2 — 3 капли растворимой соли серебра, в одну пробирку добавьте эквивалентное количество бромида натрия, в другую — йодида калия. Сравните цвет полученных осадков.

2) Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH образуют с катионом серебра Ag^+ бурый осадок оксида серебра Ag_2O:

$$AgNO_3 + KOH \rightarrow AgOH\downarrow + KNO_3;$$
$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH\downarrow;$$
$$2AgOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O.$$

Оксид серебра (1) растворяется в растворе аммиака NH_3:

$$Ag_2O + NH_4OH \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH + H_2O.$$

Получите осадок оксида серебра сливанием равных объемов нитрата серебра и гидроксида калия, проверьте его растворимость в гидроксиде аммония.

3) Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионом Ag^+ осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета:

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow AgCrO_4\downarrow + 2KNO_3;$$
$$Ag^+ + CrO_4^- \rightarrow AgCrO_4\downarrow.$$

Поместите в пробирку 2 — 3 капли раствора нитрата серебра и добавьте 3 — 4 капли дистиллированной воды и 1 — 2 капли хромата калия. Следует учитывать, что в аммиачной и сильнокислой среде осадок не образуется, оптимальное значение pH равно 6,5 — 7,5. Ионы Pb^{2+}, Ba^{2+} и др. катионы, образующие осадки с хромат-анионом, мешают проведению реакции.

3.3 Реакции катиона Pb^{2+}

1) Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ образуют с катионами Pb^{2+} малорастворимый хромат свинца желтого цвета:

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + KNO_3;$$
$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow.$$

Хромат свинца растворим в гидроксидах, но нерастворим в уксусной кислоте. Подтвердите это экспериментально, получив осадок сливанием равных объемов реагентов.

2) Ион I^- образует с катионом Pb^{2+} желтый осадок:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2\downarrow + 2KNO_3;$$
$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow.$$

Реакцию следует проводить при pH = 3 — 5. Следует иметь в виду, что в избытке KI осадок PbI_2 растворяется с образованием комплекса $K_2[PbI_4]$.

Проверьте растворимость полученного осадка PbI_2. Для этого добавьте к части осадка несколько капель воды и нагрейте. Осадок частично растворяется, но при охлаждении вновь образуется в виде золотистых кристаллов.

3) Серная кислота и сульфаты осаждают катионы свинца Pb^{2+}, выпадает белый осадок $PbSO_4$. При нагревании сульфатов свинца с растворами гидроксидов образуются плюмбиты:

$$PbSO_4 + KOH \rightarrow K_2PbO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O;$$
$$PbSO_4 + 4OH^- \rightarrow PbO_2^- + 2H_2O.$$

Получив осадок сульфата свинца, прилейте щелочь и проверте растворимость осадка при нагревании.

4) Дифенилтиокарбазон (дитизон)

```
       NH –NH –C6H5
      /
S = C
      \
       NH =N –C6H5
```

образует с солями свинца внутрикомплексное соединение, окрашенное в кирпично-красный цвет. Реакция чувствительная. Предельная концентрация 1 : 1 250 000.

3.4 Реакции катиона Hg_2^{2+}

Ион Hg_2^{2+} может быть восстановлен до металлической ртути.

1) Для этого к капле раствора соли одновалентной ртути нужно добавить 2—3 капли свежеприготовленного раствора хлорида олова $SnCl_2$. При этом вначале образуется белый осадок, который при стоянии темнеет вследствие восстановления ионов ртути Hg_2^{2+} до металлической ртути:

$$Hg_2(NO_3)_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2\downarrow + Sn(NO_3)_2;$$

$$[Hg_2]^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow;$$

$$Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-.$$

2) Восстановление Hg_2^{2+} возможно и с помощью металлической меди. Для этого на очищенную наждачной бумагой медную пластинку поместите каплю раствора соли одновалентной ртути и дайте постоять. Через некоторое время на пластинке образуется серое пятно — металлическая ртуть. Обмойте пластинку водой и протрите фильтровальной бумагой, пятно становится блестящим:

$$[Hg_2]^{2+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2Hg\downarrow.$$

Полученная ртуть должна быть удалена.

3) Гидроксиды образуют с катионом $[Hg_2]^{2+}$ черный осадок оксида ртути (I):

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Hg_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O;$$

$$[Hg_2]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg_2O\downarrow + H_2O.$$

Раствор аммиака с катионом $[Hg_2]^{2+}$ образует хлорид димеркураммония $[Hg_2NH_2]Cl$.

4) Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионами $[Hg_2]^{2+}$ красный осадок Hg_2CrO_4, нерастворимый в гидроксидах и в разбавленной азотной кислоте.

$$Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 \rightarrow Hg_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3;$$

$$[Hg_2]^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Hg_2CrO_4\downarrow.$$

§ 4. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ II ГРУППЫ

Практически нет ни одного реактива, которым можно было бы открывать тот или иной катион II группы в присутствии других, поэтому необходимо применять систематический ход анализа. Для этого в коническую колбу поместите 20 — 30 капель исследуемого раствора и, помешивая, добавьте 2 н. раствора соляной кислоты. Через 1 — 2 мин осадок отцентрифугируйте и промойте холодной водой, содержащей несколько капель 2 н. раствора соляной кислоты. Центрифугат и промывные воды не используются. Осадок обработайте 2 — 3 раза горячей водой и центрифугируйте. При этом хлорид свинца $PbCl_2$ переходит в раствор, а хлориды серебра $AgCl$ и ртути Hg_2Cl_2 остаются в осадке. В центрифугате открывают катион свинца действием иодида калия KI. В осадке открывают катионы серебра и одновалентной ртути. Для этого прилейте к осадку 5 — 7 капель раствора аммиака. Если присутствуют катионы Hg_2^{2+}, то осадок чернеет. Хлорид аммиака под действием раствора аммиака переходит в раствор в виде комплексной соли, а соль $[HgNH_2]Cl$ остается в осадке. Центрифугированием отделите осадок. Центрифугат разделите на две части и к одной из них прилейте раствор иодида калия KI, а к другой — азотной кислоты. При наличии катиона Ag^+ в первой пробирке выпадает жел-

тый осадок иодида серебра AgI, а во второй — белый осадок хлорида серебра AgCl. В том и ином случае происходит разрушение комплекса:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-;$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3;$$

$$2NH_3 + Ag^+ + 2H^+ + Cl^- = AgCl\downarrow + 2NH_4^+;$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2NH_4NO_3.$$

§ 5. ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ III ГРУППЫ

5.1 Действие группового реагента

Групповым реагентом III аналитической группы катионов является разбавленная серная кислота, которая образует с ионами Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} осадки, нерастворимые в кислотах. Поскольку произведение растворимости сульфата кальция равно $9{,}1 \cdot 10^{-6}$, то осаждение ионов Ca^{2+} разбавленной серной кислотой происходит не полностью. Чтобы не потерять катион Ca^{2+} при анализе, необходимо проводить проверочные реакции на катион Ca^{2+} после осаждения катионов третьей группы групповым реагентом или вести осаждение катионов этой группы смесью серной кислоты и этанола.

5.2 Реакции катиона Ba^{2+}

1) Дихромат калия дает с катионом бария желтый осадок хромата бария:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H^+;$$

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCrO_4.$$

В осадок выпадает хромат бария, т.к. в растворе протекает взаимодействие ионов $Cr_2O_7^{2-}$ с водой. Концентрация образующихся при этом хромат-ионов вполне достаточна для осаждения иона Ba^{2+} в виде $BaCrO_4$. Следует иметь в виду, что при взаимодействии бихромата с водой образуются ионы водорода, придающие раствору кислую реакцию. Для более полного протекания реакции их надо связывать ацетатом натрия:

$$CH_3COONa + H^+ \rightarrow CH_3COOH + Na^+$$

В образовавшейся уксусной кислоте хромат бария не растворяется.

Для проведения эксперимента возьмите в пробирку 3 капли раствора соли бария, добавьте 3 капли раствора бихромата калия и 5 капель раствора ацетата натрия, нагрейте на водяной бане. Опишите свои наблюдения.

Проведите аналогичные опыты с солью кальция. Опишите наблюдения.

2) Окрашивание пламени. Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет.

5.3 Реакции катиона Ca^{2+}

1) Оксалат аммония и другие растворимые соли щавелевой кислоты образует с катионом кальция белый кристаллический осадок:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl;$$

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow.$$

В пробирку налейте 3 капли раствора соли кальция и добавьте каплю раствора уксусной кислоты, затем прилейте 3 капли раствора оксалата аммония и 1 — 2 капли раствора аммиака. Выпадает белый кристаллический осадок.

Проведите аналогичный эксперимент с солями бария. Что вы наблюдаете? Проверьте растворимость оксалатов кальция и бария в растворах уксусной, соляной и азотной кислот. Опишите ваши наблюдения.

2) Микрокристаллоскопическая реакция. Для ее проведения одну каплю раствора соли кальция поместите на предметное стекло, добавьте каплю 2 н. раствора серной кислоты и осторожно нагрейте над плитой до появления белой каймы. По краям капли образуются игольчатые кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в виде пучков или звездочек.

При наличии в растворе катионов Ba^{2+} поступают следующим образом: в пробирку вносят 3 — 4 капли исследуемого раствора, добавляют 4 капли 2 н. раствора серной кислоты, нагревают 5 — 6 мин на водяной бане, при этом ионы Ba^{2+} переходят в осадок, а ионы Ca^{2+} остаются в растворе. Осадок отделяют центрифугированием. Каплю центрифугата помещают на предметное стекло и упаривают до появления белой каймы, а затем рассматривают полученные кристаллы под микроскопом.

3) Окрашивание пламени. Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

5.4 Реакции катиона Sr^{2+}

Катион стронция Sr^{2+} не имеет специфических реакций.

1) Гипсовая вода (насыщенный раствор гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) образует с катионом стронция Sr^{2+} осадок сульфата стронция $SrSO_4$. Для проведения данной реакции к 4 каплям раствора нитрата стронция $Sr(NO_3)_2$ добавьте 5 — 6 капель гипсовой воды, нагрейте на водяной бане, дайте постоять смеси 10 — 15 мин и наблюдайте образование осадка. Данная реакция может применяться при отсутствии катионов Ba^{2+}.

2) Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ осаждает катион Sr^{2+} в виде белого осадка:

$$Sr(NO_3)_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow SrC_2O_4\downarrow + 2NH_4NO_3;$$

$$Sr^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow SrC_2O_4\downarrow.$$

3) Прибавлением нескольких капель оксалата аммония к эквивалентному объему растворимой соли стронция получите осадок оксалата стронция, сравните его с осадками оксалатов бария и кальция.

3) Микрокристаллоскопическая реакция. Поместите на предметное стекло каплю раствора соли Sr^{2+}, выпарьте, прибавьте каплю 2%-ного раствора нитрата меди $Cu(NO_3)_2$ и снова выпарьте досуха. Дайте остыть, прибавьте 3 капли 0,05 н. раствора уксусной кислоты и внесите 2 — 3 кристалла нитрита калия KNO_2. Наблюдайте под микроскопом мелкие сине-зеленые кубические кристаллы $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$.

Окрашивание пламени: Соли стронция окрашивают бесцветное пламя горелки в карминово-красный цвет.

§ 6. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Разделение катионов основано на различной растворимости их солей. Растворимость уменьшается в ряду $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$. Так, в отличие от катионов Sr^{2+} и Ca^{2+}, катион Ba^{2+} осаждается в виде хроматов в уксуснокислой среде; катион Sr^{2+} в свою очередь осаждается насыщенной гипсовой водой.

Вначале определяют в отдельной пробе Ba^{2+}, осаждая его хроматом (дихроматом) калия в уксуснокислой среде. Если он присутствует, его удаляют по этой же реакции из всей пробы. После осаждения центрифугируют. К части центрифугата добавляют гипсовую воду. Если после некоторого стояния выпадает осадок, то в растворе присутствует катион Sr^{2+}. Его удаляют из оставшегося раствора карбонатом натрия. При этом осаждается и Ca^{2+}, но растворимость образующегося карбоната кальция достаточно велика, чтобы определить в фильтрате Ca^{2+} с помощью $(NH_4)_2C_2O_4$.

§ 7 АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I-III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП КАТИОНОВ.

Исследуемый раствор, содержащий смесь катионов трех групп, может быть с осадком и без осадка. Осадок может содержать хлориды $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, сульфаты $BaSO_4$, $CaSO_4$ или все вместе. Поэтому различают два случая: раствор с осадком и раствор без осадка.

7.1 Раствор без осадка

1) В отдельной порции раствора открывают катион NH^{4+} нагреванием с раствором гидроксида натрия или с помощью реактива Несслера.

2) К исследуемому раствору добавляют 2 н. раствор HCl, перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют. Осадок промывают водой, подкисленной 2 н. раствором соляной кислоты (для понижения растворимости хлорида свинца).

3) К центрифугату, содержащему катионы Ba^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+ и некоторое количество Pb^{2+}, приливают 12 — 15 капель

раствора сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, нагревают 5 — 6 мин. на кипящей водяной бане, дают отстояться 10 мин и центрифугируют.

4) Осадок, полученный в п. 3, может содержать $BaSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$, $SrSO_4$. Для удаления свинца осадок обрабатывают при нагревании 30%-ным раствором ацетата аммония CH_3COONH_4 до полного растворения сульфата свинца. После этого оставшийся осадок сульфатов бария и кальция промывают два раза дистиллированной водой, переносят в фарфоровую чашку, добавляют 3 — 4 мл 10 н. раствора K_2CO_3 и кипятят 5 мин. После охлаждения в фарфоровую чашку добавляют 2 мл воды, перемешивают, дают отстояться и прозрачный слой жидкости сливают. Обработку карбонатом калия проводят 2 — 3 раза (до полного удаления ионов SO_4^{2-}). После промывания осадок карбонатов бария, стронция и кальция растворяют в 10 — 12 каплях уксусной кислоты.

5) В растворе, полученном в п. 4, обнаруживают ионы Ba^{2+} и Ca^{2+}. Для этого берут 3 капли раствора и прибавляют к ним 3 капли $K_2Cr_2O_7$ и 3 капли ацетата натрия CH_3COONa. Образование осадка указывает на присутствие ионов Ba^{2+}. Для их удаления к раствору добавляют избыток бихромата калия в присутствии ацетата натрия, перемешивают стеклянной палочкой, дают постоять 2 — 3 мин и осадок отделяют. Оставшийся раствор может содержать ионы Sr^{2+} и Ca^{2+}. Для обнаружения Ca^{2+} к раствору добавляют несколько капель $(NH_4)_2C_2O_4$. Появление белого кристаллического осадка указывает на наличие ионов Ca^{2+}. Ионы Sr^{2+} можно открыть действием $CaSO_4$ и подтвердить реакцией окрашивания пламени.

6) Центрифугат, полученный в п. 3, может содержать ионы K^+, Na^+, NH_4^+, частично Ca^{2+}. Их обнаружение можно проводить дробным методом. Для этого вначале удаляют ионы Ca^{2+} из одной порции центрифугата действием K_2CO_3.

Осадок $CaCO_3$ отфильтровывают, а в фильтрате открывают катионы Na^+ действием KH_2SbO_4. Из другой порции центрифугата ионы Ca^{2+} удаляют действием Na_2CO_3. Осадок $CaCO_3$ тоже отфильтровывают и отбрасывают, а из фильтрата удаляют катион аммония. Для этого полученный фильтрат помещают в тигель или фарфоровую чашку, выпаривают досуха и прокаливают. После охлаждения содержимое тигля обрабатывают несколькими каплями дистиллированной воды. Операцию прокаливания повторяют несколько раз. После этого проверяют на полноту удаления солей аммония с помощью реактива Несслера и открывают катионы K^+ действием $Na_3[Co(NO_2)_6]$ или $NaHC_4H_4O_6$.

7) Осадок, полученный в п. 2, может содержать хлориды $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$. Для отделения ионов свинца осадок необходимо 2 — 3 раза обработать горячей водой и отцентрифугировать. При этом хлорид свинца $PbCl_2$ переходит в раствор, а хлориды серебра и ртути остаются в осадке.

8) Для открытия иона свинца к 3 — 5 каплям центрифугата из п. 7 добавьте такое же количество KI — образуется желтый осадок иодида свинца PbI_2, который при нагревании растворяется, а при охлаждении вновь выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов.

9) К осадку, полученному в п. 7, прилейте 5 — 7 капель раствора аммиака и перемешайте. Если присутствует катион Hg_2^{2+}, то осадок чернеет. Хлорид серебра под действием аммиака переходит в раствор в виде комплексной соли, а соль $[HgNH_2]Cl$ и ртуть остаются в осадке и дают черный цвет. Отцентрифугируйте осадок и отбросьте его. Центрифугат разделите на две части и к одной из них прилейте раствор KI, а к другой — азотной кислоты. При наличии катиона Ag^+ в первой пробирке выпадет желтый осадок иодида серебра AgI, во второй — белый осадок хлорида серебра. В обоих случаях происходит разрушение комплекса.

7.2 Раствор с осадком

1) В отдельной пробе раствора открывают катион NH_4^+, нагревая его с щелочью.

2) К исследуемому раствору с осадком добавляют, помешивая, 2 н. раствор HCl и проверяют на полноту осаждения. Осадок отделяют центрифугированием и промывают один раз водой, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты (для понижения растворимости хлорида свинца). Осадок может содержать соли $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, а центрифугат — катионы Ba^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+, Pb^{2+}. Центрифугат можно исследовать, как указано в инструкции по анализу смеси 1, 2, 3-й групп катионов без осадка.

3) Осадок, полученный в п. 2, промывают 3 — 4 раза горячей водой (нагретой до кипения); раствор собирают и определяют в нем Pb^{2+} частными реакциями (например, с KI).

4) После отделения свинца к осадку из п. 3 прибавляют 10 — 12 капель 25%-ного раствора гидроксида аммония и перемешивают. При этом хлорид серебра растворяется, переходя в комплексную соль $[Ag(NH_3)_2]Cl$, а хлорид ртути Hg_2Cl_2 дает осадок ($[HgNH_2]Cl + Hg$) черного цвета. Быстрое почернение смеси от действия гидроксида аммония указывает на наличие ртути. Осадок, содержащий соединения ртути, а также сульфаты свинца, кальция и бария, отделяют центрифугированием. В центрифугате, содержащем соль $[Ag(NH_3)_2]Cl$, открывают катион Ag^+ (например, добавляя KI или HNO_3).

5) Осадок из п. 4 2 — 3 раза обрабатывают аммиаком для удаления из него ионов серебра (до тех пор, пока центрифугат не даст отрицательную реакцию на катион серебра). После этого осадок промывают водой, затем добавляют 15 капель 30%-ного ацетата аммония CH_3COONH_4, переме-

шивают стеклянной палочкой и нагревают на водяной бане 3 — 4 мин. При этом сульфат свинца $PbSO_4$ и хлорид меркураммония $[HgNH_2]Cl$ растворяются. Осадок, содержащий сульфаты кальция и бария, отделяют центрифугированием и исследуют так, как указано в инструкции по анализу смеси I, II, III групп катионов без осадка (V.1, п. 4 и 5). В отдельных порциях центрифугата определяют катион Pb^{2+}, при помощи хромата калия или иодида калия и катион Hg_2^{2+} — восстановлением его до свободной ртути.

§ 8. ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ IV ГРУППЫ

8.1 Действие группового реагента

Групповым реагентом на катионы IV группы является гидроксид натрия или гидроксид калия в избытке. Для проверки действия группового реагента возьмите три пробирки и внесите в каждую по 5 капель раствора соответствующей соли катионов Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, добавьте по 5 капель раствора гидроксида калия KOH, перемешайте стеклянной палочкой, отметьте образование и цвет осадков, напишите уравнения химических реакций. После этого налейте в каждую из пробирок по 6 — 7 капель раствора гидроксида калия (избыток), перемешайте стеклянной палочкой и проверьте растворение осадков в избытке реактива.

8.2 Реакции катиона Al^{3+}

1) Ализарин $C1_4H_6O_2(OH)_2$ образуют в аммиачной среде с $Al(OH)_3$ труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком. Реакцию выполняют капельным методом. Для этого на полоску фильтровальной бумаги нанесите 1 — 2 капли раствора хлорида алюминия и подержите затем 1 — 2 мин над склянкой с концентрированным раствором аммиака. При этом катион Al^{3+} осаждается в виде гидроксида $Al(OH)_3$. На полученное влажное пятно поместите каплю спиртового раствора ализарина и снова подержите в парах аммиака. В присутствии Al^{3+} проявляется розовое кольцо на фиолетовом фоне. Этот фон представляет собой окраску ализарина, принимаемую им в щелочной среде. Бумагу осторожно подсушите над плитой. При этом аммиак улетучивается, и фиолетовая окраска ализарина переходит в желтую, свойственную ему в кислой среде и не мешает наблюдению окраски алюминиевого лака.

Следует иметь в виду, что подобные окрашенные лаки дают с ализарином и другие катионы. Поэтому их необходимо отделять от Al^{3+}. Это достигается применением пропитки из $K_4[Fe(CN)_6]$, с которым мешающие катионы (Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+} и др.) дают малорастворимые гексацианоферраты (II). Для этого на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. В центр влажного пятна помещают каплю исследуемого раствора, содержащего Al^{3+} и мешающие катионы. Если в растворе имеются мешающие реакции катионы, то в центре пятна появляется осадок из ма-

лорастворимых гексацианоферратов (II). Чтобы вымыть из него адсорбированные Al^{3+}-ионы, нужно осторожно нанести на осадок каплю воды. Далее реакцию определения Al^{3+} вести по описанной выше методике.

2) Для определения Al^{3+} с помощью алюминона налейте в пробирку 3 — 4 капли анализируемого раствора, добавьте 3 — 4 капли 2 н. раствора уксусной кислоты и 2 — 4 капли 0,1%-ного раствора алюминона. Пробирку поместите в водяную баню, нагрейте, хорошо перемешайте и добавьте по каплям 2 н. раствор аммиака, а затем внесите 2 — 3 капли 2 н. раствора карбоната аммония. При наличии иона Al^{3+} раствор окрашивается в красный цвет или появляется красный осадок алюминонового лака.

3) Раствор аммиака осаждает катион алюминия Al^{3+}

$$Al(NO_3)_3 + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_3NO_3;$$
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow.$$

Гидроксид алюминия не растворяется в растворах солей аммония.

4) Реакция на катион алюминия Al^{3+} сухим путем. Очень разбавленный нитрат кобальта $Co(NO_3)_2$ дает с катионом алюминия Al^{3+} алюминат кобальта $Co(AlO_2)_2$, имеющий синий цвет, называемый тенаровой синью:

$$2Al_2(SO_4)_3 + 2Co(NO_3)_2 \rightarrow 2Co(AlO_2)_2 + 6SO_3 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Для проведения реакции возьмите полоску фильтровальной бумаги, смочите ее исследуемым раствором и разбавленной азотной кислотой, подержите в токе теплого воздуха (над горелкой), смочите разбавленным раствором (0,05 н.) нитрата кобальта, а затем сожгите. При наличии катиона алюминия пепел, который получается при сжигании, имеет темно-синюю окраску. Проведению этой реакции мешают катионы Zn^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}.

8.3 Реакции катиона Cr^{3+}

1) Реакции обнаружения хрома основаны на окислении катиона Cr^{3+} в Cr (VI), которые могут протекать в щелочной и кислой средах.

а) Для окисления Cr^{3+} в щелочной среде к 2 — 3 каплям раствора соли Cr^{3+} прибавьте 4 — 5 капель 2 н. раствора NaOH, 2 — 3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 и нагрейте на водяной бане несколько минут до тех пор, пока зеленая окраска раствора не перейдет в желтую. Пероксид водорода можно заменить пероксидом натрия.

$$Cr^{3+} + 2OH^- \rightarrow CrO_2^- + 2H^+;$$
$$CrO_2^- + H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O.$$

б) Перманганат калия в кислой среде окисляет Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$. К 5 — 6 каплям раствора соли Cr^{3+} добавляют три капли 2 н. раствора H_2SO_4, 5 — 6 капель раствора $KMnO_4$ и осторожно нагревают на плите.

$$10Cr^{3+} + 6MnO_4^- + 11H_2O \rightarrow 5Cr_2O_7^{2-} + 6Mn^{2+} + 22H^+$$

При большом избытке $KMnO_4$ реакция сопровождается образованием бурого осадка марганцовистой кислоты

H_2MnO_3 ($MnO(OH)_2$). Раствор над осадком имеет желто-оранжевую окраску.

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 7H_2O \rightarrow 5MnO(OH)_2 + 4H^+$$

в) Образование надхромовой кислоты. Пероксид водорода образует с $Cr_2O_7^{2-}$-ионами в кислой среде надхромовую кислоту H_2CrO_6.

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2CrO_6 + 3H_2O$$

К раствору бихромата добавьте несколько капель 2 н. раствора серной кислоты, а затем прилейте 8 — 10 капель амилового спирта или диэтилового эфира и несколько капель H_2O_2. При этом образуется надхромовая кислота, которая при взбалтывании переходит в слой амилового спирта или другого органического растворителя, окрасив его в синий цвет. В водных растворах надхромовая кислота неустойчива, в среде же органических растворителей ее устойчивость повышается.

2) Водный раствор аммиака образует с катионом Cr^{3+} осадок гидроксида хрома $Cr(OH)_3$ серо-зеленого (или серо-фиолетового) цвета:

$$CrCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl;$$

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3.$$

3) Гидроксид натрия также дает осадок гидроксида хрома (III) $Cr(OH)_3$, который при избытке щелочи растворяется с образованием хромита $NaCrO_2$, имеющего ярко-зеленую окраску:

$$Cr(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaCrO_2 + 2H_2O;$$

$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightarrow CrO_2^- + 2H_2O.$$

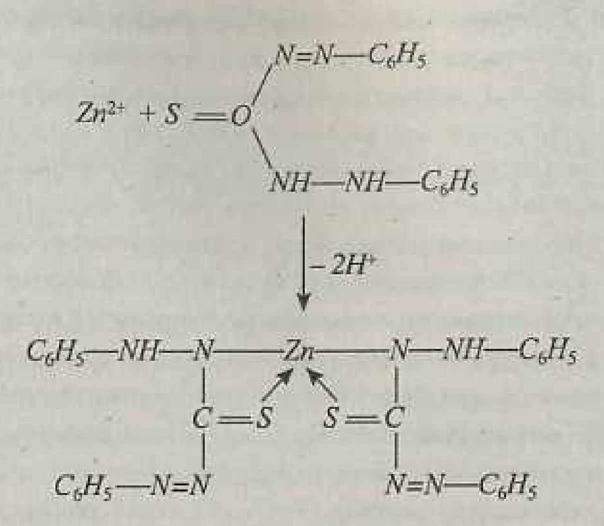
Хромит натрия $NaCrO_2$, в отличие от алюмината натрия $NaAlO_2$, гидролизуется водой при нагревании с образованием гидроксида хрома.

Для проведения опыта в первую пробирку налейте 3 — 4 капли раствора хлорида хрома $CrCl_3$, а во вторую — 3 — 4 капли раствора хлорида алюминия $AlCl_3$, в каждую добавьте 10 — 12 капель 2 н. раствора гидроксида натрия NaOH и нагрейте. Обратите внимание, что в первой пробирке образовавшийся вначале осадок гидроксида хрома при дальнейшем добавлении щелочи растворяется, а при нагревании снова выпадает в виде серо-зеленой массы. Во второй пробирке выпавший осадок гидроксида алюминия растворяется в избытке гидроксида натрия, но при нагревании осадка не образуется.

Гидроксиды NaOH и KOH при действии на катион Cr^{3+} в присутствии катиона Zn^{2+} образуют осадок цинката хрома, нерастворимого в избытке осадителя. Проделайте данный опыт, взяв 3 капли раствора $CrCl_3$ и 3 капли $ZnCl_2$, перемешайте стеклянной палочкой и добавьте 10 — 12 капель гидроксида натрия. Опишите результаты и напишите уравнение реакции.

8.4 Реакции катиона Zn^{2+}

1) Дитизон (дифенилтиокарбазон), применяемый в виде раствора в хлороформе или четыреххлористом углероде, образует с ионами Zn^{2+} внутрикомплексную соль, окрашенную в малиново-красный цвет. Реакция позволяет открывать данной реакцией ион Zn^{2+} в присутствии других ионов. Для проведения реакции налейте в пробирку 2 — 3 капли раствора соли Zn^{2+}, добавьте 5 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. Выпавший осадок (если он образуется) отцентрифугируйте. Каплю центрифугата поместите на предметное стекло и обработайте 2 — 3 каплями раствора дитизона в хлороформе, перемешивайте стеклянной палочкой до тех пор, пока не испарится весь растворитель. При наличии катиона Zn^{2+} водный раствор приобретает розовую или красную окраску.



При отсутствии его можно наблюдать появление желтой окраски, вызванной образованием дитизоната натрия. Если окрашивание наблюдается только в слое растворителя, то это еще не говорит о присутствии катиона Zn^{2+}.

2) Раствор аммиака с катионом цинка Zn^{2+} образует белый осадок гидроксида цинка $Zn(OH)_2$, растворимый в избытке реагента, с образованием комплексного соединения — аммиаката цинка $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$:

$$ZnCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl;$$

$$Zn(OH)_2 + 4NH_4OH \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O;$$

3) Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют белый осадок основной соли

$$2ZnCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Zn_2(OH)_2CO_3\downarrow + 4NaCl + CO_2\uparrow;$$

$$2Zn^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow Zn_2(OH)2CO_3 + CO_2.$$

Состав данной соли зависит от температуры и концентрации раствора.

4) Сероводород H_2S образует с катионом цинка Zn^{2+} белый осадок сульфида цинка ZnS:

$$ZnCl_2 + H_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 2HCl;$$

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow.$$

Для проведения реакции налейте в пробирку 3 — 4 капли раствора хлорида цинка $ZnCl_2$, добавьте 2 — 3 капли ацетата натрия CH_3COONa и 5 — 7 капель сероводородной воды. Наблюдайте за образованием осадка. Проверьте pH раствора универсальной индикаторной бумажкой. При какой величине pH осадок сульфида цинка будет растворяться?

4) Гексациано-(II) феррат калия $K_2[Fe(CN)_6]$ образует с катионом цинка Zn^{2+} белый осадок двойной соли:

$$3ZnSO_4 + 2K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4;$$

$$3Zn^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{2-} + 2K^+ \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

Эта реакция позволяет отличить катион цинка от катиона алюминия Al^{3+}.

§ 9. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV ГРУППЫ

Ход анализа катионов IV группы распадается на три этапа:

- выделение и определение катиона алюминия Al^{3+} ,
- выделение и открытие катионов цинка,
- открытие катиона хрома.

Последовательность операций: берут 8 — 9 капель исследуемого раствора, добавляют в пробирку 8 капель аммиака и 5 — 6 капель пероксида водорода и затем нагревают 6 — 7 мин на водяной бане. Осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ отделяют центрифугированием. Центрифугат отделяют пи-

5. Зак. 1011

петкой и переносят в другую пробирку. Осадок растворяют в 5 — 6 каплях соляной кислоты и из полученного раствора открывают алюминий.

Открытие катиона алюминия производят ализарином и нитратом кобальта $Co(NO_3)_2$.

Центрифугат, содержащий анионы CrO_4^{2-} и $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, нейтрализуют уксусной кислотой (добавляя кислоту по каплям и помешивая стеклянной палочкой) и нагревают на водяной бане 3 — 5 мин, затем добавляют 5 — 6 капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и осаждают цинк в виде основной соли $(ZnOH)_2CO_3$. Осадок отделяют и растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты. В полученном растворе катион Zn^{2+} обнаруживают реакцией с дитизоном.

Фильтрат после отделения основной соли $(ZnOH)_2CO_3$ может содержать хромат-анионы. Их открывают в виде CrO_5 или надхромовой кислоты H_2CrO_6 действием пероксида водорода.

Анализ смеси катионов можно проводить и дробным методом.

§ 10. ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ V ГРУППЫ

10.1 Действие группового реагента

Гидроксиды катионов V группы не обладают амфотерностью и не образуют растворимых аммиачных комплексов. Они количественно осаждаются избытком гидроксидов KOH или NaOH, которые и являются групповым реагентом. Для проверки действия группового реагента возьмите четыре пробирки и внесите в каждую по 5 капель раствора соответствующей соли катионов Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, добавьте по 5 капель раствора гидроксида калия KOH, перемешайте

стеклянной палочкой, отметьте образование и цвет осадков и напишите уравнения химических реакций. Проверьте осадок на растворимость в избытке щелочи и 25%-ного раствора аммиака.

10.2 Реакции катиона Fe^{2+}

Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет, разбавленные растворы бесцветны.

1) Гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ дает с катионом Fe^{2+} синий осадок турнбулевой сини:

$$Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-};$$

$$Fe^{3+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

Осадок не растворяется в кислотах. Реакцию лучше проводить при pH 3. Другие катионы V группы проведению реакции не мешают.

2) Диметилглиоксим (реактив Чугаева) образует с катионом Fe^{2+} комплексную соль карминово-красного цвета:

Fe^{2+} + $H_3C—C=NOH$ / $H_3C—C=NOH$

$\downarrow -2H^+$

$O\cdots H—O$; $H_3C—C=N \rightarrow Fe \leftarrow N=C—CH_3$; $H_3C—C=N \rightarrow Fe \leftarrow N=C—CH_3$; $O—H\cdots O$

Для проведения эксперимента на предметное стекло поместите каплю анализируемого раствора, добавьте каплю реактива и каплю гидроксида аммония (реакция проводится в аммиачной среде при pH ≈ 9). В присутствии катиона Fe^{2+} раствор окрашивается в карминово-красный цвет. Обнаружению иона Fe^{2+} мешают катионы Mn^{2+}, Ni^{2+}.

3) α,α'-Дипиридил образует с Fe^{2+} устойчивое комплексное соединение розово-красного цвета. Реакция протекает в кислой среде при pH 1 — 2, большие количества Fe^{3+} маскируют добавлением нескольких кристаллов NaF или KF. К 1 — 2 каплям подкисленного анализируемого раствора добавляют 1 — 2 капли раствора α,α'-дипиридила и фторид (если присутствуют ионы Fe^{3+}). Наблюдают появление окраски раствора.

4) Окисление катиона железа Fe^{2+} в катион Fe^{3+}.

Возьмите 3 — 4 капли раствора соли железа (II) и прибавьте 3 капли 2 н. раствора серной кислоты и 2 — 3 капли 32%-ного раствора азотной кислоты, смесь нагрейте до исчезновения бурой окраски:

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O;$$

$$3Fe^{2+} + 4H^+ + NO_3^- \rightarrow 3Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O.$$

5) Гидроксиды NaOH, KOH осаждают катион Fe^{2+} в виде гидроксида железа (II):

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2.$$

Свежеосажденный осадок имеет белый цвет. Однако на воздухе в результате частичного окисления кислородом осадок приобретает серо-зеленый цвет:

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3.$$

В пробирку налить 2 — 3 капли раствора сульфата железа (II), добавить 5 капель дистиллированной воды и 2 капли гидроксида натрия.

10.3 Реакции катиона Fe^{3+}

Растворы солей, содержащих катион Fe^{3+}, имеют желтую или красно-бурую окраску.

1) Гидроксиды KOH, NaOH и гидроксид аммония NH_4OH образуют с катионом Fe^{3+} красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow.$$

Гидроксид железа (III) в отличие от гидроксида хрома и гидроксида алюминия не растворяется в избытке щелочи. ПР данного соединения равно $3{,}2 \cdot 10^{-28}$, следовательно, $Fe(OH)_3$ не будет растворяться и в солях аммония. Для проведения опыта возьмите 3 — 4 капли раствора хлорида железа (III), добавьте 3 — 4 капли дистиллированной воды и 2 — 3 капли щелочи. Обратите внимание на характер и цвет осадка. Половину осадка вместе с жидкостью перенесите в другую пробирку. В первую пробирку добавьте 5 — 7 капель раствора хлорида аммония NH_4Cl, а во вторую 4 — 5 капель соляной кислоты.

2) Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с катионом Fe^{3+} темно-синий осадок берлинской лазури $KFe[Fe(CN)_6]$, состав которой по данным рентгеноструктурного анализа идентичен турнбулевой сини (см. 10. 2. 1). Реакцию лучше вести в слабокислых растворах. Для этого возьмите в пробирку 2 — 3 капли раствора соли железа Fe^{3+},

добавьте 3 — 4 капли дистиллированной воды, 1 — 2 капли 2 н. раствора соляной кислоты и 2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Образуется синий осадок или окрашивание. Другие катионы не мешают проведению реакции.

3) Роданид аммония NH_4SCN образует с катионом Fe^{3+} роданид железа кроваво-красного цвета. Состав образующегося комплекса непостоянен и в зависимости от концентрации ионов Fe^{3+} и SCN^- может колебаться от $[Fe(SCN)]^{2+}$ до $[Fe(SCN)_6]^{3-}$.

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_3]$$

Наличие ионов Fe^{2+} не мешает проведению реакции. Налейте в пробирку 2 — 3 капли раствора соли Fe^{3+}, прибавьте 4 капли воды и 2 капли насыщенного раствора роданида аммония или калия. Обратите внимание на окраску раствора.

10.4 Реакции катиона Mn^{2+}

Растворы солей марганца имеют бледно-розовую окраску, а разбавленные растворы бесцветны.

1) Очень большое значение для обнаружения катиона Mn^{2+} имеет реакция окисления катиона Mn^{2+} в анион MnO_4^-, который имеет характерную малиновую окраску. Реакция окисления позволяет открывать Mn^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп. В качестве окислителя можно использовать любой с окислительно-восстановительным потенциалом выше 1,51 В.

• Окисление оксидом свинца.

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O.$$

Возьмите в пробирку немного оксида свинца PbO_2, добавьте туда 5 — 7 капель 2 н. раствора азотной кислоты (для

создания pH ≤ 2) и нагрейте. Через 1 — 2 мин отцентрифугируйте PbO_2 и обратите внимание на окраску раствора. Если раствор стал малиновым, то оксид свинца содержит следы марганца и для опыта непригоден. Если же окраска отсутствует, прибавьте каплю разбавленного раствора соли Mn^{2+} (только не хлорид!), перемешайте и снова немного нагрейте. При выполнении этой и следующей реакций необходимо прибавлять очень немного раствора соли Mn^{2+}, так как избыток ее восстанавливает образовавшийся MnO_4^- до $MnO(OH)_2$.

• Окисление персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ проводится в присутствии катализатора $AgNO_3$.

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \xrightarrow{AgNO_3} 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+.$$

Возьмите немного персульфата аммония и поместите в пробирку, прибавьте 8 капель 2 н. раствора азотной кислоты, 2 капли раствора нитрата серебра и нагрейте. В нагретую смесь внесите на палочке немного *разбавленного* раствора, испытуемого на катион Mn^{2+}, и перемешайте. Если окраска слабая, то можно еще прибавить исследуемого раствора. Если же, наоборот, выпадает бурый осадок $MnO(OH)_2$, то, следовательно, концентрация катиона Mn^{2+} слишком велика. В этом случае опыт повторите: разбавьте исследуемый раствор водой (1 капля раствора и 4 капли воды) и нагрейте.

2) Гидроксиды KOH, NaOH осаждают катион Mn^{2+} с образованием белого осадка гидроксида марганца (II), растворимого в кислотах, но нерастворимого в щелочах:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2.$$

Осадок на воздухе буреет вследствие перехода катиона Mn^{2+} в катион Mn^{4+}, при этом образуется $MnO(OH)_2$ или H_2MnO_3.

Возьмите в пробирку 3 — 4 капли раствора сульфата марганца, добавьте 3 — 4 капли воды и 4 — 5 капель раствора щелочи. Образуется белый осадок, который изменяет свою окраску до желто-бурой.

10.5 Реакции катиона Mg^{2+}

1) Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает с катионом Mg^{2+} в присутствии гидроксида и хлорида аммония белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O.$$

Для выполнения реакции возьмите 3 — 4 капли раствора соли магния и смешайте с 4 — 6 каплями 2 н. раствора соляной кислоты и 3 — 5 каплями раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4. После этого прибавьте к раствору по одной капле 2 н. раствора аммиака, перемешивая раствор после каждой капли. Вначале аммиак нейтрализует прибавленную кислоту, причем образуется хлорид аммония NH_4Cl, препятствующий образованию гидроксида магния $Mg(OH)_2$. После окончания реакции выпадает характерный белый кристаллический осадок — фосфат магния-аммония $MgNH_4PO_4$. Следует иметь в виду, что избыток катионов NH_4^+ мешает выпадению осадка $MgNH_4PO_4$. Катионы всех аналитических групп, кроме первой, могут мешать проведению реакции.

Для микрокристаллического обнаружения Mg^{2+} в виде $MgNH_4PO_4$ поместите каплю анализируемого раствора на предметное стекло. К ней прибавьте из капиллярной пипетки сначала каплю раствора NH_4Cl, каплю концентрированного раствора аммиака и затем внесите кристаллик гидрофосфата натрия Na_2HPO_4. Предметное стекло рекомендуется осторожно нагреть, при этом образуются кристаллы, вид которых рассматривают под микроскопом.

2) Магнезон I (или II) — *n*-нитробензолазорезорцин способен в щелочной среде адсорбироваться на осадке $Mg(OH)_2$, меняя при этом красно-фиолетовую окраску на синюю.

Для выполнения реакции на предметное стекло поместите 1 — 2 капли анализируемого на катион Mg^{2+} раствора и добавьте 1 — 2 капли щелочного раствора реактива. Появляется синяя окраска или синий осадок. Если раствор имеет сильнокислую реакцию, то появляется желтая окраска. В данном случае к раствору надо добавить несколько капель 2 М NaOH. Соли аммония препятствуют осаждению $Mg(OH)_2$, поэтому их предварительно удаляют.

3) Гидроксиды NaOH и KOH образуют с катионом Mg^{2+} белый аморфный осадок $Mg(OH)_2$, растворимый в кислотах и солях аммония. Для выполнения реакции в первую пробирку возьмите 4 капли раствора соли магния, прибавьте 4 капли насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl. Во вторую пробирку возьмите 4 капли раствора соли магния и прибавьте 4 капли воды (чтобы концентрация растворов была одинаковая). Затем в обе пробирки добавьте осадитель — гидроксид аммония NH_4OH. Во второй пробирке выпадет белый аморфный осадок.

§ 11. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ V ГРУППЫ

1) Так как реакции Fe^{2+} с гексацианоферратом (III) калия и Fe^{3+} с гексацианоферратом (II) калия специфичны, их открывают в отдельных пробах.

2) Раствор, содержащий катионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, обрабатывают раствором гидроксида натрия или калия, добавляют пероксид водорода, нагревают и центрифугируют. Полученный осадок гидроксида железа (III) и гидроксида магния обрабатывают раствором хлорида аммония для растворения $Mg(OH)_2$. Оставшийся осадок $Fe(OH)_3$, MnO_2 обрабатывают разбавленной азотной кислотой для растворения гидроксида железа (III). В полученном растворе открывают ион Fe^{3+} характерной реакцией. Осадок MnO_2 растворяют в соляной или серной кислоте и в полученном растворе открывают катионы Mn^{2+} персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Катионы магния открывают гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4.

§ 12. ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ VI ГРУППЫ

12.1 Действие группового реагента

Групповым реагентом на катионы VI группы является гидроксид аммония в избытке. Возьмите 5 пробирок, внесите в каждую из них по 3 капли раствора солей меди (II), ртути (II), кадмия, никеля и кобальта, добавьте сначала по 3 капли 25%-ного раствора аммиака, перемешайте стеклянной палочкой. Обратите внимание на цвет осадков, затем добавьте в каждую пробирку по 6 капель концентрированного раствора аммиака, снова перемешайте стеклянной палочкой, кроме того, добавьте в растворы, содержащие катионы Hg^{2+} и

Co^{2+}, несколько кристаллов хлорида аммония NH_4Cl. Сравните цвет осадков с окраской растворов комплексных солей. Напишите уравнения реакций.

12.2 Реакции катиона Cu^{2+}

1) Металлические алюминий, железо и цинк восстанавливают катион Cu^{2+} до свободного металла, имеющего вид красной губчатой массы. Напишите уравнения реакций. Для проведения эксперимента на обезжиренную и зачищенную металлическую пластину (алюминиевую, железную или цинковую) нанесите каплю раствора меди, подкисленного серной кислотой. Через некоторое время появляется красноватое пятно меди. Нужно иметь в виду, что в присутствии азотной кислоты выделение меди не происходит.

2) Иодид калия окисляется солями меди (II) с выделением свободного иода. Одновременно выпадает малорастворимый осадок иодида меди(I):

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2.$$

3) Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, прибавленный к подкисленному раствору соли меди, обесцвечивает раствор, так как образуется комплексная соль. При нагревании полученного раствора образуется темно-бурый осадок сульфида меди Cu_2S.

Реакция катиона Cu^{2+} может протекать с тиосульфатом натрия с образованием различных продуктов в зависимости от количества реагента. При избытке:

$$2CuSO_4 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6 + Cu_2SO_4;$$
$$Cu_2SO_4 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_4 + Cu_2S_2O_3;$$
$$Cu_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2[Cu_2(S_2O_3)_2];$$

$$Na_2[Cu_2(S_2O_3)_2] + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2[Cu_2(S_2O_3)_2];$$

$$H_2[Cu_2(S_2O_3)_2] \rightarrow H_2SO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + Cu_2S\downarrow;$$

$$2CuSO_4 + 4Na_2S_2O_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6 + SO_2\uparrow + S\downarrow + Cu_2S\downarrow.$$

При эквивалентных соотношениях и недостатке реагента:

$$CuSO_4 + Na_2S_2O_3 \rightarrow CuS_2O_3 + Na_2SO_4;$$

$$CuS_2O_3 + H_2O \rightarrow Cu_2S\downarrow + H_2SO_4.$$

Для проведения опыта налейте в пробирку 2 — 3 капли раствора сульфата меди, добавьте 4 — 5 капель воды, 2 — 3 капли раствора серной кислоты и бросьте 2 — 3 кристаллика тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. Перемешайте стеклянной палочкой и нагрейте. Образуется темно-бурый осадок.

12.3 Реакции катиона Cd^{2+}

1) Сероводород (или сероводородная вода), в не слишком сильно кислых, а также в нейтральных и в щелочных растворах (при $pH \geq 0{,}5$) образует желтый осадок CdS, нерастворимый в щелочах. Открытию катиона Cd^{2+} мешают другие катионы VI группы.

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS\downarrow.$$

2) Тиомочевина образует с солями кадмия легкорастворимые комплексные соли:

$$CdCl_2 + 4CS(NH_2)_2 \rightarrow [Cd(CSN_2H_4)_4]Cl_2.$$

В пробирку налейте 3 — 4 капли соли кадмия, добавьте 3 — 4 кристаллика тиомочевины, перемешайте палочкой, дайте постоять 2 — 3 мин и затем добавьте 5 — 6 капель свежеприготовленной сероводородной воды. В присутствии катиона

Cd^{2+} выпадает желто-оранжевый осадок. Эта реакция позволяет открывать ионы Cd^{2+} в присутствии ионов Cu^{2+}, которые дают прочный растворимый тиомочевинный комплекс.

12.4 Реакции катиона Hg^{2+}

Соли ртути ядовиты!

1) Йодид калия образует с Hg^{2+} оранжево-красный осадок HgI_2. В избытке реагента осадок растворяется с образованием устойчивого комплексного иона:

$$HgI_2^- + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-}.$$

Если к полученному раствору прибавить каплю раствора аммиака или какой-либо соли аммония и несколько капель концентрированного раствора щелочи, то будет протекать известная реакция Несслера с выпадением характерного красно-бурого осадка иодида меркураммония.

2) Сероводород и сульфит натрия $Na_2S_2O_3$ в кислой среде с солями ртути (II) при нагревании дают черный осадок сульфида ртути (II), нерастворимый в разбавленной азотной кислоте:

$$HgCl_2 + H_2S \rightarrow HgS\downarrow + 2HCl.$$

12.5 Реакции катиона Co^{2+}

1) Роданид аммония NH_4SCN или калия KSCN образует с катионом Co^{2+} комплексную соль синего цвета:

$$Co^{2+} + 4SCN^- \leftrightarrow [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Для проведения реакции к 3 — 4 каплям раствора соли Co^{2+} прибавьте 10 — 12 капель насыщенного раствора и

несколько кристаллов твердой соли роданида аммония, а также 6 — 8 капель амилового (или изоамилового) спирта. В его присутствии чувствительность реакции повышается, так как образующееся комплексное соединение более растворимо в амиловом спирте, чем в воде. Образовавшиеся $[Co(SCN)_4]^{2-}$—ионы окрашивают кольцо растворителя в интенсивно синий цвет. Проведению реакции мешает присутствие катионов Cu^{2+}, Fe^{3+}.

2) Тетрародано-(II) меркурат аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ при действии на катион Co^{2+} образует синий осадок комплексной соли $Co[Hg(SCN)_4]$. Выпадение осадка ускоряется в присутствии катиона цинка:

$$2(NH_4)_2[Hg(SCN)_4] + ZnSO_4 + CoSO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow Zn[Hg(SCN)_4] \cdot Co[Hg(SCN)_4]\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4.$$

Наличие катиона Cu^{2+} мешает проведению реакции, так как катион Cu^{2+} в присутствии катионов Zn^{2+} дает оливково-зеленый осадок, кроме того, наличие других ионов (Fe^{3+}, Ni^{2+}) отрицательно влияют на ход реакции.

В пробирку возьмите 2 — 3 капли тетрародано-(II) меркурата аммония, прибавьте 2 капли 2 н. раствора серной кислоты и прилейте 2 капли раствора сульфата цинка и 2 капли соли кобальта. Перемешайте стеклянной палочкой, при наличии катиона Co^{2+} выпадет осадок сине-голубого цвета.

12.6 Реакции катиона Ni^{2+}

Диметилглиоксим (реактив Чугаева) в аммиачной среде дает с катионом Ni^{2+} осадок внутрикомплексной соли:

$$Ni^{2+} + \begin{array}{l} H_3C-C{=}NOH \\ \qquad\quad | \\ H_3C-C{=}NOH \end{array}$$

$$\downarrow -2H^+$$

$$\begin{array}{ccccc} & & O \cdots\cdots H - O & & \\ & & \uparrow \qquad\qquad | & & \\ H_3C-C{=}N & \searrow & & \swarrow & N{=}C-CH_3 \\ | & & Ni & & | \\ H_3C-C{=}N & \nearrow & & \nwarrow & N{=}C-CH_3 \\ & & | \qquad\qquad \downarrow & & \\ & & O - H \cdots\cdots O & & \end{array}$$

Проведению этой реакции мешают ионы Fe^{3+}, образующие с диметилглиоксимом растворимые комплексы красного цвета. На фильтровальную бумагу нанесите одну каплю раствора Na_2HPO_4. Образующийся осадок $FePO_4$ (если раствор загрязнен ионами Fe^{3+}) остается в центре пятна, а лучше растворимый $Ni_3(PO_4)_2$ — на периферии. Обведите вокруг пятна капилляром с диметилглиоксимом. После этого бумагу обработайте аммиаком (подержите над склянкой с концентрированным аммиаком). На бумаге появляется розовое кольцо, указывающее на присутствие ионов никеля.

§ 13. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ VI ГРУППЫ

Катионы этой группы легко могут быть определены частными реакциями из отдельных проб.

Открытие катиона Cu^{2+} целесообразно проводить действием концентрированного раствора аммиака. В том слу-

чае, если окраска получается недостаточно характерной для катиона Cu^{2+}, можно провести проверку. Для этого возьмите 3 — 4 капли исследуемого раствора, прибавьте 2 капли раствора гидроксида натрия и образовавшийся осадок нагрейте на водяной бане 5 мин, в присутствии катиона меди осадок приобретет черный цвет вследствие образования CuO.

Открытие катиона Hg^{2+} проводится иодидом калия.

Открытие катиона Cd^{2+} проводится с сероводородной водой или тиосульфатом магния.

Открытие катиона Co^{2+} проводится роданидом аммония.

Открытие катиона Ni^{2+} проводится реакцией Чугаева с диметилглиоксимом XII. IX.

§ 14. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV, V И VI ГРУПП

При исследовании смеси катионов IV—VI групп целесообразно применять дробный ход анализа, так как каждый из *ионов может быть обнаружен из отдельных проб в присутствии* остальных катионов.

Катион Fe^{2+} можно открыть раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ в кислой среде или α,α'-дипиридилом.

Катион Fe^{3+} можно обнаружить действием $K_4[Fe(CN)_6]$.

Катион Al^{3+} открывают реакцией с ализарином, используя $K_4[Fe(CN)_6]$ для связывания присутствующих катионов, или при помощи алюминона.

Катион Cr^{3+} открывают окислением до H_2CrO_6. В пробирку поместите 3 — 4 капли исследуемого раствора, прилейте 5 — 7 капель 2 н. раствора гидроксида калия и 3 — 4 капли 3%-ного раствора перекиси водорода и нагрейте на водяной бане, пока зеленая окраска не перейдет в желтую. Половину полученного раствора перенесите в другую пробирку, охладите и добавьте 2 н. раствор азотной кислоты до кислой реакции на лакмус, снова добавьте 2 капли пероксида водорода H_2O_2, 5 капель изоамилового спирта и взболтайте. Образование синего кольца на поверхности раствора говорит о наличии катиона Cr^{3+} в исследуемом растворе.

Катион Zn^{2+} открывают при помощи дитизона. Для этого в фарфоровую чашку налейте 2 — 3 капли испытуемого раствора, 3 мл ацетатной буферной смеси, 4 — 5 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и прибавьте 1 мл раствора дитизона в хлороформе, снова перемешайте. При наличии катиона Zn^{2+} слой растворителя приобретает красную окраску.

Катион Mg^{2+} удобно открывать при помощи магнезона I или магнезона II, а также микрокристаллоскопической реакцией гидрофосфата натрия Na_2HPO_4.

Катион Mn^{2+} определяют реакцией окисления до иона MnO_4^-. В качестве окислителя можно использовать любой окислитель с окислительно-восстанови-тельным потенциалом выше 1,51 В, например PbO_2 или $(NH_4)_2S_2O_8$.

Катион Co^{2+} легко обнаруживается капельным методом на фильтровальной бумаге *концентрированным раствором* роданида аммония. Проведению реакции мешает присутствие катионов Cu^{2+}, Fe^{3+}. В их присутствии Co^{2+} можно открыть следующим образом. На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю концентрированного раствора роданида аммония, а на полученное пятно — одну каплю испытуемого раствора, затем бумажку подержите в парах аммиака (над горлышком склянки с концентрированным раствором аммиака) и подсушите над плиткой. Если имеется катион Co^{2+}, то периферическая часть пятна окрасится в интенсивно-синий цвет.

Катион Ni^{2+} можно обнаружить реакцией Чугаева. Проведению этой реакции мешают ионы Fe^{3+}, образующие с диметилглиоксимом растворимые комплексы красного цвета. На фильтровальную бумагу нанесите одну каплю раствора

Na_2HPO_4. Образующийся осадок $FePO_4$ (если раствор загрязнен ионами Fe^{3+}) остается в центре пятна, а лучше растворимый $Ni_3(PO_4)_2$ — на периферии. Обведите вокруг пятна капилляром с диметилглиоксимом. После этого бумагу обработайте аммиаком (подержите над склянкой с концентрированным аммиаком). На бумаге появляется розовое кольцо или пятно, указывающее на присутствие ионов никеля.

Катион Cd^{2+} открывают с помощью сероводорода. Для этого в пробирку налейте 2 — 3 капли испытуемого раствора, добавьте 3 — 4 капли 2 н. раствора серной кислоты, добавьте 1 — 2 кристаллика тиосульфата натрия, подержите 5 мин на кипящей водяной бане и отцентрифугируйте. Затем на полоску фильтровальной бумаги нанесите 2 — 3 капли центрифугата и подержите над склянкой с сероводородной водой. Появление желтого окрашивания говорит о наличии катиона Cd^{2+}.

Катион Cu^{2+} открывают действием раствора аммиака. Для этого в фарфоровую чашку поместите 4 — 5 капель исследуемого раствора, осторожно выпарьте досуха на асбестовой сетке, охладите и на периферическую часть пятна нанесите каплю концентрированного раствора аммиака. Появление интенсивного сине-фиолетового окрашивания говорит о присутствии катиона меди.

§ 15. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ВСЕХ ШЕСТИ ГРУПП

15.1 Предварительные испытания

При анализе смеси катионов всех аналитических групп прежде всего необходимо обратить внимание на окраску и реакцию раствора. Отсутствие окраски дает возможность предположить, что в растворе нет катионов Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+},

Co^{2+}, Ni^{2+}. Нейтральная реакция раствора показывает, что катионы Sn^{2+}, Sn^{4+}, Hg^{2+} отсутствуют. Затем в отдельных пробах раствора проводят реакции с серной и соляной кислотами.

Если при прибавлении к отдельной пробе исследуемого раствора серной кислоты осадка не образуется, то в растворе отсутствуют катионы Pb^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и, вероятно, катион Ca^{2+}. Если не выпадет осадок при пробе с соляной кислотой, то можно сделать вывод о том, что катионов Ag^+, Hg^{2+} и, возможно, катиона Pb^{2+} нет. Анализ смеси катионов может проводить с отделением осадка или без отделения последнего.

15.2 Анализ смеси катионов всех шести групп с отделением осадка

Отделите осадок и анализируйте отдельно осадок и раствор. Для этого возьмите 2 — 3 мл полученной для исследования смеси (часть анализируемого продукта оставьте для повторения определения), встряхните и отцентрифугируйте (отфильтруйте).

Открытие катиона Pb^{2+}. Осадок промойте 6—8 каплями горячей дистиллированной воды, отцентрифугируйте и прилейте иодид калия KI.

Обнаружение катионов Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$. После удаления хлорида свинца катионы Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$ откройте известными реакциями.

Открытие катионов Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}. Эти катионы обнаружьте в осадке после отделения катионов Ag^+ и $[Hg_2]^{2+}$, для чего осадок после обработки раствором аммиака промойте дистиллированной водой (два раза по 4 — 5 капель воды). После этого осадок несколько раз обработайте горячим 30%-ным раствором ацетата аммония до полного удале-

ния катиона Pb^{2+} и хлоридмеркураммония. Отделив катионы II группы и катион Pb^{2+}, осадок исследуйте.

Раствор (центрифугат) после отделения осадка анализируют по табл. 9.

15.3 Анализ смеси без отделения осадка

Раствор с осадком тщательно взболтайте и часть смеси (2 — 3 мл) исследуйте, а другую сохраните для контрольных измерений. Проведите предварительные испытания из отдельных порций капельным методом: на катион Fe^{2+} с гексациано-(III)-ферратом калия в кислой среде, на катион Fe^{3+} с гексациано-(II)-ферратом калия в кислой среде и на катион NH_4^+ с гидроксидом натрия.

После предварительных испытаний к 2 мл смеси добавьте 6 — 7 капель 2 н. раствора азотной кислоты, перемещайте, нагрейте на водяной бане, охладите, добавьте 5 капель концентрированной соляной кислоты, дайте постоять 2 — 3 мин и цинтрифугируйте. В осадке могут быть катионы второй и третьей групп в виде солей $PbCl_2$, $PbSO_4$, $AgCl$, Hg_2Cl_2, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$.

В центрифугате могут находиться катионы всех шести групп. Осадок анализируйте.

15.4 Анализ смеси без осадка

Предварительное определение катионов Fe^{2+}, Fe^{3+}, NH^{4+} проводят из отдельных проб.

Определение и открытие катионов Pb^{2+}, Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$ проводят так же, как и при анализе смеси катионов первых трех групп. В состав центрифугата (I) могут входить катионы первой, третьей, четвертой, пятой и шестой групп.

Таблица 9

<table>
<tr><td colspan="2">1. В отдельной пробе определяют катион NH_4^+ нагреванием с раствором NaOH.</td></tr>
<tr><td colspan="2">2. К исследуемому раствору добавляют 2 н. раствор HCl. Центрифугируют, промывают осадок 0,5% соляной кислоты.</td></tr>
<tr><td>3. Осадок (I) $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ анализируют.</td><td>4. Центрифугат (I) содержит катионы Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+. Добавляют $(NH_4)_2SO_4$, дают постоять и центрифугируют.</td></tr>
<tr><td>5. Осадок (II) $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$ обрабатывают горячим 30% раствором CH_3COONH_4, удаляют $PbSO_4$, центрифугируют, промывают водой.</td><td rowspan="3">6. Центрифугат (II) K^+, Na^+, NH_4^+, Ca^{2+}:
а) открывают Ca^{2+} в отдельной пробе ацетоном CH_3-CO-CH_3 или спиртом C_2H_5OH. Проверяют на пламя;
б) в присутствии катиона Ca^{2+} открывают катион Na^+ из отдельной пробы центрифугата, добавляя K_2CO_3. Отделяют $CaCO_3$ и в центрифугате открывают катион Na^+ раствором KH_2SbO_4 и на пламени горелки, предварительно удалив NH_4^+;
в) в присутствии катиона Ca^{2+} открывают катион K^+, упаривают часть центрифугата в фарфоровой чашке, растворяют в горячей воде, добавляют Na_2CO_3, отделяют $CaCO_3$ и открывают катион K^+ раствором $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в слабоуксусноюислой среде. Проверяют на окрашивание пламени, предварительно удалив NH_4^+.</td></tr>
<tr><td>7. Осадок (III) $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ *переводят в карбонаты обработкой* K_2CO_3</td></tr>
<tr><td>8. Центрифугат (III) отбрасывают</td></tr>
</table>

Выделение и обнаружение катионов III аналитической группы. Центрифугат после отделения хлоридов $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, $AgCl$ обрабатывают 8 — 10 каплями 2 н. раствора серной кислоты, нагревают 4 — 5 мин, дают постоять и в дальнейшем исследуют.

Открытие катионов I группы $NH4^+$, K^+, Na^+. Возьмите 1 мл *центрифугата (после отделения катионов III группы)*, нейтрализуйте его до слабощелочной реакции концентрированным раствором аммиака, добавьте 5 — 6 капель карбоната аммония. Перемешайте смесь, осадок отделите центрифугированием. Раствор упарьте досуха на сетке и прокалите до полного удаления следов катиона NH_4^+ (проба с реактивом Несслера). Полученный после прокаливания осадок раство-

рите в 5 — 6 каплях дистиллированной воды и определите катион K^+ и катион Na^+.

Выделение и открытие катионов IV, V и VI групп. Центрифугат после отделения катионов III группы нейтрализуйте гидроксидом натрия до щелочной реакции на лакмус, наполовину упарьте и анализируйте дробным методом.

§ 16. РЕАКЦИИ АНИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Анионы I аналитической группы образуют с катионом Ba^{2+} соли, мало растворимые в воде, но, за исключением сульфата бария, хорошо растворимые в разбавленных минеральных кислотах. Поэтому выделить анионы этой группы в виде осадка групповым реагентом — хлоридом бария можно только в нейтральной или слабощелочной среде.

16.1 Реакции сульфат-аниона SO_4^{2-}

1) Сульфат-анион можно обнаружить с помощью хлорида бария, который образует с анионом SO_4^{2-} белый осадок $BaSO_4$, нерастворимый в кислотах (проверьте это на опыте):

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

2) Нитрат серебра $AgNO_3$ при взаимодействии с анионом SO_4^{2-} в концентрированных растворах образует белый осадок сульфата серебра Ag_2SO_4, растворимый в азотной кислоте:

$$Na_2SO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2SO_4\downarrow + 2NaNO_3;$$

$$SO_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2SO_4.$$

16.2 Реакции сульфит-аниона SO_3^{2-}

1) Иодная или бромная вода при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечивается:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+.$$

Для проведения реакции налейте в пробирку 4 — 5 капель раствора сульфита натрия, добавьте 5 капель раствора серной кислоты и 2 — 3 капли раствора иода. Раствор иода обесцвечивается.

2) Нитрат серебра $AgNO_3$ образует с анионом SO_3^{2-} белый осадок сульфита серебра Ag_2SO_3, растворимый в азотной кислоте:

$$2AgNO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow Ag_2SO_3 + 2NaNO_3;$$

$$2Ag^+ + SO_3^{2-} \rightarrow Ag_2SO_3\downarrow.$$

16.3 Реакции карбонат-аниона CO_3^{2-}

1) Карбонат-анион при взаимодействии с хлоридом бария образует белый осадок карбоната бария, растворимый в кислотах *(кроме серной):*

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow.$$

2) Кислоты разлагают соли угольной кислоты с выделением оксида углерода CO_2. Оксид углерода, в свою очередь, можно обнаружить известковой водой (насыщенный раствор $Ca(OH)_2$):

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2CO_3;$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2;$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Для проведения эксперимента в пробирку с газоотводной трубкой налейте 5 — 8 капель исследуемого раствора и прилейте такой же объем 2 н. соляной кислоты. Газоотводную

трубку поместите в пробирку с раствором известковой воды. Наблюдайте помутнение известковой воды. Следует иметь в виду, что помутнение может исчезнуть вследствие образования кислой соли:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2.$$

Обнаружение аниона CO_3^{2-} в присутствии аниона SO_3^{2-}. Анионы SO_3^{2-} мешают обнаружению карбонат-анионов, так как выделяющийся при действии кислот диоксид серы может дать с известковой водой $Ca(OH)_2$ белый осадок сульфита кальция. Поэтому, обнаружив анион SO_3^{2-}, необходимо его окислить в анион SO_4^{2-}. Для этого перед обнаружением аниона CO_3^{2-} нужно добавить 4 — 5 капель пероксида водорода и далее открывать анион CO_3^{2-}.

3) Нитрат серебра $AgNO_3$ образует с анионом CO_3^{2-} белый осадок, растворимый в кислотах.

16.3 Реакции фосфат-аниона PO_4^{3-}

1) Хлорид бария образует с анионом PO_4^{3-} белый осадок гидрофосфата бария $BaHPO_4$, растворимый в кислотах (кроме серной):

$$BaCl_2 + Na_2HPO_4 \rightarrow BaHPO_4\downarrow + 2NaCl.$$

2) Магнезиальная смесь (смесь $MgCl_2$, NH_4OH, NH_4Cl) с анионами PO_4^{3-} образует белый кристаллический осадок:

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O.$$

Для проведения эксперимента к 5 — 6 каплям хлорида магния прибавьте несколько капель раствора аммиака, образовавшийся осадок гидроксида магния растворите, добавляя хлорид аммония, а затем прибавьте несколько капель раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4. Образующийся белый

осадок магний-аммоний-фосфата $MgNH_4PO_4$ укажет на присутствие анионов PO_4^{3-}.

3) Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$ в азотной кислоте) образует с анионами PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок 12-молибдофосфата аммония:

$$PO_4^{3-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]\downarrow + 12H_2O.$$

Для проведения эксперимента поместите в пробирку 8 капель раствора молибдата аммония и 8 капель концентрированной азотной кислоты. К смеси добавьте 2—3 капли раствора фосфата натрия, перемешайте стеклянной палочкой и слегка нагрейте до 40 — 50 °С на водяной бане. В том случае, если вы исследуете смесь анионов, обратите внимание на характер и цвет осадка. Анионы SO_3^{2-}, S^{2-} и др. могут восстановить шестивалентный молибден (MoO_4^{2-}) до молибденовой сини (смесь соединений молибдена различных степеней окисления). Поэтому раствор может окраситься в синий цвет. Для удаления восстановителей необходимо прокипятить 2 — 3 капли раствора с 1 — 2 каплями концентрированной азотной кислоты, после чего провести реакцию открытия аниона PO_4^{3-}.

16.4 Реакции силикат-аниона SiO_3^{2-}

1) Хлорид бария образует с анионами SiO_3^{2-} белый осадок силиката бария:

$$BaCl_2 + Na_2SiO_3 \rightarrow BaSiO_3\downarrow + 2NaCl;$$

$$Ba^{2+} + SiO_3^{2-} \rightarrow BaSiO_3\downarrow.$$

2) Разбавленные кислоты образуют с концентрированными растворами силикатов белый студенистый осадок (гель) кремниевой кислоты:

$$2HCl + Na_2SiO_3^{2-} \rightarrow H_2SiO_3 + 2NaCl;$$
$$2H^+ + SiO_3^{2-} \rightarrow H_2SiO_3.$$

Если осадок на холоде не образуется, то раствор необходимо немного нагреть.

3) Соли аммония при действии на катион SiO_3^{2-} выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту. Гидролиз усиливается в результате связывания образующихся ионов OH^- ионами NH_4^+:

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3 + 2OH^-;$$
$$2OH^- + 2NH_4^+ \leftrightarrow 2NH_4OH;$$

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O + 2NH_4^+ \leftrightarrow H_2SiO_3 + 2NH_4OH.$$

Налейте в пробирку 4 — 5 капель силиката натрия Na_2SiO_3, добавьте 4 — 5 капель дистиллированной воды, бросьте 2 — 3 кристаллика хлорида аммония NH_4OH и нагрейте. При этом образуется студенистый осадок кремниевой кислоты. Если осадок на холоде не появляется, то раствор нагрейте.

§ 17. РЕАКЦИИ АНИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Анионы II аналитической группы образуют с катионом Ag^+ соли, нерастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте. Групповым реагентом на анионы II группы является нитрат серебра $AgNO_3$ в присутствии азотной кислоты. Хлорид бария с анионами II группы осадков не образует.

17.1 Действие группового реагента

Нитрат серебра образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок, нерастворимый в воде и кислотах, но хорошо растворимый в аммиаке с образованием комплексной соли серебра $[Ag(NH_3)_2]Cl$ (при действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра снова выпадает в осадок); с анионом Br^- — желтоватый осадок бромида серебра $AgBr$, нерастворимый в азотной кислоте и плохо растворимый в аммиаке; с анионом I^- — желтый осадок иодида серебра AgI, нерастворимый в азотной кислоте и растворе аммиака, с анионом S^{2-} — черный осадок, нерастворимый в растворе аммиака, но растворимый при нагревании в разбавленной азотной кислоте:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow;$$
$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O;$$
$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2H^+ \rightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4^+;$$
$$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr\downarrow;$$
$$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI\downarrow;$$
$$S^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S.$$

Для проведения эксперимента в три разные пробирки налейте соответственно растворы солей, содержащих ионы Cl^-, Br^- и I^- и прибавьте к ним по 1 — 2 капли раствора $AgNO_3$. Разделив каждый из осадков на две части, проверьте их на растворимость в азотной кислоте и в растворе аммиака.

Для определения хлорида в присутствии бромида и иодида в пробирку внесите по 2 капли растворов хлорида, бромида и иодида калия. Смесь подкислите каплей раствора азотной кислоты и прибавьте 5 — 6 капель раствора нитрата серебра. Выпавший осадок отцентрифугируйте и промойте 2 — 3 раза горячей водой. Прибавьте к нему 6 — 8 капель 12%-ного раствора карбоната аммония (для понижения растворимости бромида серебра) и хорошо перемешайте. Хлорид серебра перейдет в раствор в виде комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$, а бромиды и иодиды останутся в осадке. Отцентрифугируйте осадок. Центрифугат разделите на две части. К одной части прибавьте 2 капли KBr и наблюдайте появление небольшого светло-желтого осадка. Ко второй части добавьте по каплям 2 н. раствор азотной кислоты до кислой реакции. Наблюдай-

те появление белого осадка. Эти реакции являются наиболее характерными для хлорид-иона.

17.2 Реакции бромид-аниона Br^-

Хлорная вода (раствор Cl_2 в воде) при взаимодействии с бромид-ионами окисляет их до свободного брома.

$$2Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

Для проведения эксперимента в пробирку поместите 1 — 2 капли раствора бромида натрия, подкислите несколькими каплями 2 н. раствора серной кислоты, прибавьте 1 — 2 капли хлорной воды. Вследствие выделения свободного брома раствор буреет. Добавьте 5 — 6 капель хлороформа (или любого другого растворителя) и взболтайте. Хлороформный (нижний) слой окрашивается в красновато-бурый цвет, а при избытке хлорной воды становится лимонно-желтой вследствие образования хлорида брома BrCl. При проведении этой реакции следует иметь в виду, что ионы-восстановители мешают проведению реакции, поэтому должны быть удалены или окислены.

17.3 Реакции иодид-аниона I^-

1) Катионы свинца Pb^{2+} образуют с иодид-ионом I^- *золотистый осадок иодида свинца* PbI_2.

2) Хлорная вода, как и для бромид-ионов, является важнейшим реактивом на иодид-ионы. При прибавлении ее к растворам иодидов в кислой среде происходит окисление иодид-ионов до свободного иода, который окрашивает крахмал в синий цвет, а органические растворители — в фиолетовый. Применение в качестве окислителя хлора позволяет открыть как иодид-ион, так и бромид-ион при их совместном присутствии.

Для проведения эксперимента смешайте по капле раствора иодида калия и бромида калия, подкислите 2 — 3 каплями 2 н. раствора серной кислоты, прибавьте несколько капель бензола и прибавьте по каплям хлорную воду, каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. При этом в соответствии с окислительными потенциалами сначала окисляется иодид-ион. Появляется характерная для иода фиолетовая окраска бензольного слоя. Вслед за исчезновением фиолетовой окраски появляется красно-бурая окраска брома, сменяющаяся затем на лимонно-желтую. Напишите уравнения реакций обнаружения иодид-ионов.

17.4 Реакции сульфид-аниона S^{2-}

Кислоты (H_2SO_4, HCl) при действии на сульфиды разлагают их с образованием сероводорода:

$$Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow H_2S\uparrow + Na_2SO_4.$$

Сероводород можно обнаружить по запаху, а также по почернению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ при поднесении ее к отверстию пробирки:

$$H_2S + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbS + 2CH_3COOH.$$

§ 18. РЕАКЦИИ АНИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Катионы бария и серебра с анионами III аналитической группы осадков не образуют. Группового реагента на анионы III группы нет.

18.1 Реакции нитрит-аниона NO_2^-

1) Иодид калия KI в присутствии разбавленной серной кислоты окисляется нитритами до свободного иода:

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O + 2NO\uparrow.$$

Для проведения эксперимента к 4 — 5 каплям подкисленного серной кислотой раствора нитритов прибавьте столько же раствора иодида калия. Выделяется свободный иод, который узнается по посинению крахмальной бумажки.

2) Сульфаниловая кислота $H_2N-C_6H_4-SO_3H$ и α-нафтиламин $C_{10}H_7-NH_2$ при взаимодействии с нитрит-ионами образуют окрашенный в красный цвет азокраситель:

$$H_2N-C_6H_4-SO_3H + NO_2^- \xrightarrow{H^+} N\equiv\overset{+}{N}-C_6H_4-SO_3H$$

сульфаниловая к-та

α — нафтиламин

азокраситель

К капле нейтрального или уксуснокислого исследуемого раствора, находящегося на часовом стекле, прибавьте по одной капле раствора сульфаниловой кислоты и нафтиламина. В присутствии аниона NO_2^- появляется характерная красная окраска. Следует иметь в виду, что окислители могут мешать проведению реакции, окисляя нитрит-ион.

3) Кислоты разлагают все нитриты с выделением оксидов азота:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_2;$$

$$2HNO_2 \rightarrow NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O.$$

4) Удаление аниона NO_2^-. можно осуществить путем нагревания раствора с твердым хлоридом аммония:

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O.$$

Для проведения опыта к 4 — 5 каплям раствора прибавьте несколько крупинок хлорида аммония и осторожно нагрейте. При этом образовавшийся нитрит аммония полностью разрушается с выделением свободного азота.

18.2 Реакции нитрат-аниона NO_3^-

1) Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ взаимодействует с нитрат-ионом NO_3^- в присутствии концентрированной серной кислоты с образованием продуктов окисления интенсивно-синего цвета. На сухое и чистое часовое стекло поместите 4 — 5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Внесите туда же стеклянной палочкой каплю испытуемого раствора и перемешайте. В присутствие аниона NO_3^- появляется интенсивно-синяя окраска. Аналогичное окрашивание дает и анион NO_2^-. При выполнении реакции следует иметь в виду, что окислители и восстановители могут мешать проведению реакции.

2) Сульфат железа (II) с нитрат-анионом NO_3^- образует в концентрированном растворе серной кислоты комплексную соль бурого цвета $[Fe(NO)]SO_4$:

$$6FeSO_4 + 2NaNO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 4H_2O + 2NO;$$

$$2NO + 2FeSO_4 \rightarrow 2[Fe(NO)]SO_4.$$

Поместите на часовом стекле каплю раствора нитрата, туда же внесите маленький кристаллик сульфата железа $FeSO_4$ и прибавьте каплю концентрированной серной кислоты. Вокруг кристалла появляется бурое кольцо вследствие образования комплексного соединения $[Fe(NO)]SO_4$. Анионы I^-, Br^- образуют сходные по окраске кольца. Анион NO_2^- дает эту реакцию с более разбавленными кислотами.

4) Металлический алюминий в сильнощелочной среде восстанавливает нитраты до аммиака:

$$8Al + 3NO_3^- + 5OH^- + 2H_2O \rightarrow 2NH_3\uparrow + 8AlO_2^-$$

В пробирку поместите 4 капли раствора нитрата калия и добавьте 6 капель 6 н. раствора гидроксида натрия. Внесите в раствор кусочек алюминия. Отверстие пробирки закройте влажной красной лакмусовой бумажкой. Наблюдайте ее посинение. Открытию мешает присутствие NO_2^-.

5) *Микрокристаллоскопическая реакция:* на каплю раствора, содержащего нитрат-анион NO_3^-, подействуйте каплей 10%-ного раствора нитрона $C_{20}H_{16}N_4$. Выпадают характерные пучки игл нитратнитрона. Проведению реакции мешает присутствие анионов NO_2^-, I^-, так как они тоже образуют кристаллические осадки.

18.3 Реакции ацетат-аниона CH_3COO^-

1) Серная кислота, взаимодействуя с ацетатами, вытесняет из них свободную уксусную кислоту, которая, улетучиваясь при нагревании, придает раствору специфический запах уксуса. В пробирку поместите 5 — 6 капель раствора ацетата натрия и добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты (*осторожно!*). Осторожно нагрейте. Обнаружьте уксусную кислоту по запаху.

2) *При взаимодействии спиртов с растворами ацетатов* образуются эфиры, которые узнаются по запаху:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2CH_3COOH;$$

$$CH_3COOH + C_5H_{11}OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3C(=O)\text{—}OC_5H_{11} + H_2O.$$

Для проведения эксперимента к нескольким каплям раствора ацетата прибавьте 3 — 4 капли концентрированной

серной кислоты и *столько же амилового спирта* $C_5H_{11}OH$, смесь нагрейте на водяной бане в течение 4 — 5 мин, после чего содержимое пробирки вылейте в стакан с холодной водой. Образуется амилацетат с характерным запахом «грушевой эссенции». Амиловый спирт не следует брать в избытке, т.к. он может помешать обнаружить запах.

3) Хлорид железа $FeCl_3$ при взаимодействии с растворами ацетатов образует комплекс красно-бурого цвета, который при разбавлении и нагревании легко подвергается *гидролизу* с образованием осадка основной соли ацетата железа (III) $[Fe_3(CH_3COO)_6O]OH$.

К 6 каплям исследуемого раствора прибавьте столько же хлорида железа $FeCl_3$. При этом образуется красно-бурый осадок ацетата железа. При разбавлении раствора водой в 2 — 3 раза и нагревании выпадает осадок основной соли $[Fe_3(CH_3COO)_6O]OH$. Открывать ацетат-ионы этой реакцией нельзя в присутствии анионов CO_3^{2-}, I^-, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, S^{2-}. В этом случае данные ионы необходимо осадить действием хлорида бария и нитрата серебра.

§ 19. Анализ смеси анионов всех *аналитических групп*

Для анализа возьмите 30 капель (1,5 мл) испытуемого раствора, составленного из солей *только щелочных металлов*. Остальная часть раствора сохраняется для контрольных испытаний.

19.1 Предварительные испытания

Пробы на анионы I группы. К 4 — 5 каплям нейтрального или слабощелочного раствора (pH = 7 — 9) прибавьте столь-

ко же раствора хлорида бария. Образование осадка указывает на присутствие анионов I группы. В таком случае проделайте частные реакции на катионы данной группы.

Проба на анионы II группы. Если при действии на исследуемый раствор смеси азотной кислоты и нитрата серебра выпадает осадок, то в отдельной порции раствора откройте анионы II группы.

Проба на анионы-окислители. К 5 — 6 каплям исследуемого раствора, Асленого 2 н. раствором серной кислоты, прибавьте 2 — 3 капли раствора иодида калия KI и несколько капель крахмального клейстера. При наличии аниона-окислителя NO_2^- раствор окрашивается в синий цвет.

Проба на анионы-восстановители. К 5 — 6 каплям исследуемого раствора прибавьте 2 капли 1н. раствора серной кислоты и 2 — 3 капли разбавленного раствора перманганата калия $KMnO_4$. *Если при этом перманганат калия обесц*вечивается, то в растворе могут присутствовать анионы-восстановители SO_3^{2-}, NO_2^-, I^-, Br^- и, возможно, Cl^-.

Проба на выделение газов. К 3 — 4 каплям исследуемого раствора прилейте 3 капли 4 н. раствора серной кислоты *и слегка встряхните пробирку. Если выделение газа незамет*но, то слегка нагрейте раствор. Выделение пузырьков газа указывает на возможное присутствие анионов CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, NO_2^-. По свойствам газов CO_2, SO_2, H_2S, NO_2 (запах, цвет) установите их возможный состав. На основании предварительных испытаний сделайте вывод о том, какие анионы могут находиться в растворе. После этого приступайте к их обнаружению.

Испытание реакции раствора на универсальную индикаторную бумагу. Если реакция показала кислую среду $pH < 2$, в растворе не могут присутствовать анионы CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, NO_2^-.

19.2 Обнаружение отдельных анионов

Сульфат-ион SO_4^{2-} открывают дробным путем из отдельной пробы раствора Аствием хлорида бария $BaSO_4$ в подкисленной (азотной или соляной кислотой) среде.

Сульфит-ион SO_3^{2-} открывают из отдельной пробы раствора разложением серной кислотой (при нагревании). Выделяющийся сернистый газ пропускают через раствор перманганата калия $KmnO_4$.

Карбонат-ион CO_3^{2-} открывают из отдельной пробы. Если в растворе присутствует SO_3^{2-}, то его необходимо предварительно окислить в анион SO_4^{2-}. Для этого добавьте к раствору раствор перекиси водорода и нагрейте на водяной бане. После этого добавьте несколько капель хлорида бария. Выпавший осадок промойте и растворите в 3 — 5 каплях 2 н. раствора соляной кислоты. Выделяющиеся пузырьки газа указывают на присутствие в исследуемом растворе аниона CO_3^{2-}.

Силикат-ион SiO_3^{2-} открывают из отдельной пробы, действуя соляной кислотой или хлоридом аммония NH_4Cl.

Фосфат-ион PO_4^{3-} открывают из отдельной пробы магнезиальной смесью или молибденовой жидкостью.

Если в растворе присутствуют анионы II группы и ион SiO_3^{2-}, то открытие фосфат-аниона проводят следующим образом. К 5—6 каплям анализируемого раствора прилейте эк*вивалентный объем раствора хлорида бария. Осадок отцентри*фугируйте, промойте водой и растворите его в 2 н. растворе соляной кислоты. Полученный солянокислый раствор нейтрализуйте аммиаком и добавьте несколько кристалликов хлорида аммония. Выпавший осадок кремниевой кислоты отфильтруйте и в центрифугате открывайте фосфат-анион.

Сульфид-ион S^{2-} открывают из отдельной пробы ацетатом свинца $Pb(CH_3COO)_2$. Ионы S^{2-} мешают обнаружению

галогенид-ионов Cl^-, Br^-, I^-. Для удаления S^{2-} к 1 мл нейтрального или слабощелочного раствора добавляют раствор $ZnSO_4$ и нагревают. Выпавший сульфид цинка отфильтровывают, раствор используют для открытия галогенид-ионов.

Хлорид-ионы Cl^- открывают в центрифугате, не содержащем сульфид-анионов. К 5 каплям раствора добавляют 4 — 5 капель раствора нитрата серебра $AgNO_3$. Осадок галогенидов обрабатывают 6 — 8 каплями 12%-ного раствора карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ или мочевины. Осадок отфильтровывают. В фильтрате определяют Cl^-, добавляя по каплям раствор иодида калия KI или 2 н. раствор азотной кислоты.

Бромид-ион Br^- определяют окислением до свободного брома хлорной водой. Если присутствуют ионы-восстановители SO_3^{2-}, S^{2-}, их окисляют перманганатом калия в кислой среде: к 5 — 6 каплям исследуемого раствора добавьте 2 капли 2 н. раствора серной кислоты и по каплям раствор перманганата калия до слабомалиновой окраски, а затем определяйте бромид-анион.

Иодид-ион I^-. При наличии в растворе ионов-восстановителей поступают аналогичным образом, как при определении Br^-. Иодид-анион определяют ацетатом свинца или хлорной водой.

Нитрат-ион NO_3^- в отсутствие нитрит-иона NO_2^- открывают дифениламином. Если же в растворе присутствует нитрит-анион, то его предварительно удаляют с помощью хлорида аммония или мочевины.

Нитрит-ион NO_2^- открывают из отдельной пробы действием минеральных кислот или иодидом калия.

Ацетат-ион CH_3COO^- открывают из отдельной пробы действие серной кислоты или изоамиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

§ 20. АНАЛИЗ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Для анализа твердого вещества его берут 0,1 — 0,3 г. Прежде чем приступить к анализу, исследуемое вещество, его необходимо измельчить в фарфоровой ступке. Измельченный материал делят на три части: для анализа катионов, для анализа анионов и для проверки или повторения опытов. Анализ начинают с испытания на растворимость вещества в различных растворителях сначала на холоде, а затем, если надо, и при нагревании. В зависимости от растворимости исследуемого вещества применяют различные варианты анализа. Простейший — анализ вещества, растворимого в воде. По таблице растворимости сразу можно сделать вывод, какие соли не могут присутствовать в растворе.

Прежде чем приступить к анализу, обратите внимание на окраску и реакцию раствора. По окраске раствора можно сделать предварительное заключение о наличии или отсутствии тех или иных ионов, например: Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ и др. Щелочная реакция свидетельствует о присутствии в растворе гидроксидов или солей сильных оснований и слабых кислот (Na_2S, K_2CO_3, CH_3COONa и т. д.). *Кислая реакция* указывает на присутствие в растворе свободных кислот, кислых солей или солей сильных кислот и слабых оснований (NH_4Cl, $ZnCl_2$, $AlCl_3$ и т. д.). Нейтральная реакция указывает, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований (KCl, Na_2SO_4) или соли слабых кислот и слабых оснований, подобных CH_3COONH_4.

После предварительного испытания раствора анализируемого вещества приступайте к открытию катионов и анионов.

20.1 Обнаружение катионов

До начала систематического хода анализа целесообразно определить катионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, NH_4^+. В отдельной порции раствора открывают катион NH_4^+ нагреванием с раствором гидроксида натрия или с помощью реактива Несслера. Катион Fe^{2+} можно открыть раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ в кислой среде. Катион Fe^{3+} можно обнаружить действием $K_4[Fe(CN)_6]$.

Из отдельных проб раствора при помощи групповых реагентов определите, атионы каких аналитических групп присутствуют в растворе.

20.1.1 Испытание на катионы I группы

К 3 — 4 каплям исследуемого раствора прибавьте несколько капель карбоната натрия. Если осадок не выпадает, то в растворе могут присутствовать только катионы I группы. В исследуемом растворе в первую очередь открывают катионы Na^+ действием KH_2SbO_4 или уранилацетатом. Поскольку наличие иона аммония было предварительно проверено, то, в случае присутствия, его из фильтрата удаляют. Для этого исследуемый раствор помещают в тигель или фарфоровую чашку, выпаривают досуха и прокаливают. После охлаждения содержимое тигля обрабатывают несколькими каплями дистиллированной воды. Операцию прокаливания повторяют несколько раз. После этого проверяют на полноту удаления солей аммония с помощью реактива Несслера и открывают катионы K^+ действием $Na_3[Co(NO_2)_6]$ или $NaHC_4H_4O_6$. В случае отсутствия катиона аммония определение иона K^+ проводят сразу.

20.1.2 Испытание на катионы II группы

Если при действии карбоната натрия на исследуемый раствор выпадает осадок, то берут новую порцию этого раствора (10 — 12 капель) и прибавляют 2 — 3 капли 2 н. раствора соляной кислоты. В случае появления осадка добавляют соляной кислоты до полного осаждения. Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и обнаруживают в нем катионы второй группы. Осадок может содержать хлориды $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$. Для отделения ионов свинца осадок необходимо 2 — 3 раза обработать горячей водой и отцентрифугировать. При этом хлорид свинца $PbCl_2$ переходит в раствор, а хлориды серебра и ртути остаются в осадке.

Для открытия иона свинца к 3 — 5 каплям горячего центрифугата добавьте такое же количество KI — образуется желтый осадок иодида свинца PbI_2, который при нагревании растворяется, а при охлаждении вновь выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов. К оставшемуся осадку, в котором могут находиться хлориды серебра и ртути, прилейте 5 — 7 капель раствора аммиака и перемешайте. Если присутствует катион Hg_2^{2+}, то осадок чернеет. Хлорид серебра под действием аммиака переходит в раствор в виде комплексной соли, а соль $[HgNH_2]Cl$ и ртуть остаются в осадке и дают черный цвет. Отцентрифугируйте осадок и отбросьте его.

Центрифугат разделите на две части и к одной из них прилейте раствор KI, а к другой — азотной кислоты. При наличии катиона Ag^+ в первой пробирке выпадет желтый осадок иодида серебра AgI, во второй — белый осадок хлорида серебра. В обоих случаях происходит разрушение комплекса.

20.1.3 Испытание на катионы III группы

К 2 — 3 каплям анализируемого раствора прибавляют столько же 2 н. раствора серной кислоты и нагревают. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов III группы, которые открываются характерными для них реакциями. Полученный осадок может содержать $BaSO_4$, $CaSO_4$ и, частично, $PbSO_4$. Для удаления свинца его обрабатывают 30%-ным раствором CH_3COONH_4 при нагревании до полного удаления сульфата свинца. Следует помнить, что в растворимость $CaSO_4$ высока. Поэтому после отделения осадка от раствора, в растворе проверяют присутствие ионов кальция действием оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. После этого оставшийся осадок промывают два раза дистиллированной водой, переносят в фарфоровую чашку, добавляют 3 — 4 мл 10 н. раствора K_2CO_3 и кипятят 5 мин. После охлаждения в фарфоровую чашку добавляют 2 мл воды, перемешивают, дают отстояться и прозрачный слой жидкости сливают. Обработку карбонатом калия проводят 2 — 3 раза (до полного удаления ионов SO_4^{2-}). После промывания осадок растворяют в 10 — 12 каплях уксусной кислоты. В полученном растворе ацетатов обнаруживают ионы Ba^{2+} и Ca^{2+}. Для этого вначале берут 3 капли раствора и прибавляют к ним 3 капли $K_2Cr_2O_7$ и 3 капли ацетата натрия CH_3COONa. Образование осадка указывает на присутствие ионов Ba^{2+}. Для их удаления к раствору добавляют избыток бихромата калия в присутствии ацетата натрия, перемешивают стеклянной палочкой, дают постоять 2 — 3 мин и осадок отделяют. Оставшийся раствор может содержать ионы Ca^{2+}. Для их обнаружения к раствору добавляют несколько капель оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. Появление белого кристаллического осадка указывает на наличие ионов Ca^{2+}.

20.1.4 Испытания на катионы IV, V и VI групп

Центрифугат после отделения катионов III группы нейтрализуют гидроксидом натрия до щелочной реакции на лакмус. Растворение первоначально выпавшего осадка (полностью или частично) свидетельствует о присутствии катионов IV группы. Если же осадок не растворяется или растворяется только частично, это указывает на наличие катионов V или VI группы. Проверить принадлежность катионов к этим группам можно с помощью аммиака. Если при действии на испытуемый осадок избытком раствора аммиака он растворяется, то это признак присутствия катионов шестой группы. После предварительного определения принадлежности катионов к IV, V или VI группам с помощью групповых реагентов дальнейшее исследование можно проводить дробным методом, как это *описано в пункте § 14 «Анализ смеси катионов IV, V и VI групп».*

20.2 Обнаружение анионов

20.2.1 Испытания на анионы I группы

К 4 — 5 каплям нейтрального или слабощелочного раствора (pH 7 — 9) прибавьте столько же раствора хлорида бария. Образование осадка указывает на присутствие анионов первой группы. В этом случае проделайте частные реакции на каждый анион первой группы. *Сульфат-ион* открывают дробным путем из отдельной пробы раствора присутвием хлорида бария в подкисленной (азотной или соляной кислотой) среде. *Карбонат-ион* открывают из отдельной порции раствора частной реакцией (взаимодействие с соляной кислотой с выделением CO_2). *Силикат-ион* обнаруживают из отдельной пробы

испытуемого раствора путем обработки ее соляной кислотой с образованием белого студенистого осадка (геля) кремниевой кислоты. *Фосфат-ион* открывают из отдельной порции раствора магнезиальной смесью или молибденовой жидкостью. Если в растворе присутствуют анионы второй группы и ион SiO_3^{2-}, то открытие иона PO_4^{3-} проводят следующим образом. К 5 — 6 каплям исследуемого раствора прилейте такой же объем хлорида бария. Осадок отцентрифугируйте, промойте водой и растворите его в 2 н. растворе соляной кислоты. Полученный солянокислый раствор нейтрализуйте аммиаком до pH, равного 7 — 8, добавьте несколько кристаллов хлорида аммония, слегка нагрейте; если появится осадок поликремниевой кислоты, отфильтруйте и откройте анион PO_4^{3-} магнезиальной смесью или молибденовой жидкостью.

20.2.2 Испытания на анионы II группы

Две капли исходного раствора подкислите 2 каплями 2 н. раствора азотной кислоты и добавьте 1 каплю раствора нитрата серебра. Выпадение осадка указывает на присутствие анионов II группы. В отдельных порциях раствора откройте анионы II группы. Для определения *хлорид-ионов* в присутствии бромида и иодида в пробирку внесите 5 капель исследуемого раствора, подкислите каплей раствора азотной кислоты и прибавьте 5 — 6 капель раствора нитрата серебра. Выпавший осадок отцентрифугируйте и промойте 2 — 3 раза горячей водой. Прибавьте к нему 6 — 8 капель 12%-ного раствора карбоната аммония (для понижения растворимости бромида серебра) и хорошо перемешайте. Хлорид серебра перейдет в раствор в виде комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$, а бромиды и иодиды останутся в осадке. Отцентрифугируйте осадок. Центрифугат разделите на две части. К одной части прибавьте 2 капли KBr и наблюдайте появление небольшого светло-желтого осадка.

Ко второй части добавьте по каплям 2 н. раствор азотной кислоты до кислой реакции. Наблюдайте появление белого осадка. Эти реакции являются наиболее характерными для иона Cl^-. *Бромид-ионы* открываются окислением их хлорной водой до свободного брома, который извлекается в хлороформ. Для открытия *иодид-ионов* к 5 каплям исследуемого раствора добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты. Выделившийся свободный иод обнаружьте влажной крахмальной бумажкой. Смесь бромидов и хлоридов также можно определить с помощью хлорной воды, как описано в п. 17.3 «Реакция йодид-аниона».

20.2.3 Испытания на анионы III группы

Если при испытании на анионы I и II групп осадки не выпали, то, возможно, присутствуют анионы третьей группы. Для обнаружения нитрит-иона возьмите 5 — 6 капель исследуемого раствора, добавьте 2 — 3 капли 2 н. раствора серной кислоты, 4 — 5 капель 10%-ного раствора иодида калия и несколько капель раствора крахмала. Полученную смесь перемешайте. В присутствии нитрит-иона появляется интенсивное синее окрашивание раствора. Если нитрит-ион присутствует в растворе, то перед определением *нитрат-иона* его следует удалить. Для этого в пробирку поместите 5 — 6 капель анализируемого раствора, добавьте несколько кристаллов хлорида аммония и нагрейте до прекращения выделения газа N_2. Возьмите 2 — 3 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и поместите их на предметное стекло. Туда же внесите на кончике стеклянной палочки небольшое количество анализируемого раствора и перемешайте. В присутствии нитрат-иона появляется интенсивно-синее окрашивание. Обнаружение ацетат-иона лучше всего проводить с помощью реакции взаимодействия с серной кислотой.

Контрольные вопросы и задачи

1. Почему нельзя проводить открытие катиона калия гексанитрокобальтатом (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в щелочной и кислой среде?
2. Почему присутствие катиона аммония мешает открытию ионов калия и натрия?
3. Каковы условия открытия катиона натрия дигидроантимонатом калия KH_2SbO_4?
4. Какими реактивами и при каких условиях можно открыть катион калия K^+? Напишите уравнения реакций взаимодействия фосфата калия с этими реактивами в молекулярной и ионной форме.
5. На каком свойстве аммонийных солей основано отделение катионов аммония от катионов натрия и калия?
6. На чем основано отделение иона свинца от остальных ионов при систематическом ходе анализа смеси катионов?
7. В чем заключается действие азотной кислоты в определении катиона серебра при систематическом ходе анализа?
8. Какие катионы входят во вторую аналитическую группу катионов? Объясните действие группового реагента.
9. На чем основано отделение ионов Ba^{2+} от смеси катионов III группы?
10. Почему Sr^{2+} можно обнаружить гипсовой водой?
11. Предложите схему анализа, если в растворе присутствуют ионы Ba^{2+} и Ca^{2+}. Какие явления будут при этом наблюдаться? Как отделяется катион алюминия Al^{3+} от смеси катионов IV группы?
12. На какой реакции основано отделение катионов цинка от катионов хрома?

13. На чем основано отделение магния от гидроксидов катионов пятой группы?
14. Какова роль $AgNO_3$ в окислении Mn^{2+} персульфатом аммония?
15. Как можно разделить смесь катионов Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}?
16. На чем основано действие группового реагента VI аналитической группы катионов?
17. Как влияет присутствие катионов цинка на проведение реакции открытия катиона кобальта тетрародано-(II) меркуратом аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$?
18. Составьте схему хода анализа смеси сухих солей $ZnCl_2$, $MnSO_4$, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$. Напишите уравнения реакций открытия всех присутствующих солей.
19. Составьте схему хода анализа смеси сухих солей $CrCl_3$, $BaCl_2$, NH_4Cl, $Pb(NO_3)_2$. Напишите уравнения реакций открытия всех присутствующих солей.
20. Составьте схему хода анализа смеси сухих солей NH_4Cl, $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$. Напишите уравнения реакций открытия всех присутствующих солей.
21. Составьте схему хода анализа смеси ионов Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^+. Напишите уравнения соответствующих реакций разделения и открытия ионов.
22. Составьте схему хода анализа смеси ионов Cl^-, CO_3^{2-}, NO_2^-, Br^-, SO_3^{2-}. Напишите уравнения соответствующих реакций разделения и открытия ионов.
23. Составьте схему хода анализа смеси ионов Na^+, Zn^{2+}, Al^{3+}, Sr^{2+}. Напишите уравнения соответствующих реакций разделения и открытия ионов.

Глава 2

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ — совокупность химических, физико-химических и физических методов определения количественного соотношения компонентов, входящих в состав анализируемого вещества. Наряду с качественным анализом количественный анализ является одним из основных разделов аналитической химии. Методами количественного анализа пользуются в санитарно-гигиенических лабораториях для анализа продуктов питания, питьевой воды и т. д.

В зависимости от объекта исследования различают неорганический и органический количественный анализ, разделяемый, в свою очередь, на элементный, функциональный и молекулярный анализ. *Элементный анализ* позволяет установить содержание элементов (ионов), *функциональный анализ* — содержание функциональных (реакционноспособных) атомов и групп в анализируемом объекте. *Молекулярный* количественный анализ предусматривает анализ индивидуальных химических соединений, характеризующихся определенной молекулярной массой. Важное значение имеет так называемый *фазовый анализ* — совокупность методов

разделения и анализа отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем. Помимо специфичности и чувствительности, важная характеристика методов количественного анализа — точность, то есть значение относительной ошибки определения; точность и чувствительность в количественном анализе выражают в процентах.

К классическим химическим методам количественного анализа относятся: *гравиметрический анализ*, основанный на точном измерении массы определяемого вещества, и *объемный анализ*. Последний включает титриметрический объемный анализ — методы измерения объема раствора реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым веществом, и газовый объемный анализ — методы измерения объема анализируемых газообразных продуктов.

Наряду с классическими химическими методами широко распространены физические и физико-химические (инструментальные) методы количественного анализа, основанные на измерении оптических, электрических, адсорбционных, каталитических и других характеристик анализируемых веществ, зависящих от их количества (концентрации). Обычно эти методы делят на следующие группы: электрохимические (кондуктометрия, полярография, потенциометрия и др.); спектральные или оптические (эмиссионный и абсорбционный спектральный анализ, фотометрия, колориметрия, нефелометрия, люминесцентный анализ и др.); рентгеновские (абсорбционный и эмиссионный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ и др.); хроматографические (жидкостная, газовая, газо-жидкостная хроматография и др.); радиометрические (активационный анализ и др.); масс-спектрометрические. Перечисленные методы, уступая химическим в точности, существенно превосходят их по чувствительности, избирательности, скорости выполнения. Точность химических методов количественного анализа на-

ходится обычно в пределах 0,005 — 0,1 %; ошибки определения инструментальными методами составляют 5—10 %, а иногда и значительно больше. Чувствительность некоторых методов количественного анализа приведена ниже (%):

Объемный	10^{-1}
Гравиметрический	10^{-2}
Эмиссионный спектральный	10^{-4}
Абсорбционный рентгеноспектральный	10^{-4}
Масс-спектрометрический	10^{-4}
Кулонометрический	10^{-5}
Люминесцентный	$10^{-6}—10^{-5}$
Фотометрический, колориметрический	$10^{-7}—10^{-4}$
Полярографический	$10^{-8}—10^{-6}$
Активационный	$10^{-9}—10^{-8}$

При использовании физических и физико-химических методов количественного анализа требуются, как правило, микроколичества веществ. Анализ может быть в ряде случаев выполнен без разрушения пробы; иногда возможна также непрерывная и автоматическая регистрация результатов. Эти методы используются для анализа веществ высокой чистоты, оценки выходов продукции, изучения свойств и строения веществ и т. д.

Ошибки при количественном анализе. По своему характеру ошибки анализа подразделяются на систематические, случайные и промахи.

1. Систематические — погрешности, одинаковые по знаку и влияющие на результат в сторону его увеличения, либо в сторону уменьшения.

а) Методические — это ошибки, которые зависят от особенности применяемого метода (неполное протекание реакции, частичное растворение осадка, свойство индикатора).

б) Оперативные — недостаточное промывание осадка на фильтре, ошибки приборные или реактивов, неравноплечность весов.

в) Индивидуальные — ошибки лаборантов (способность точно определять окраску при титровании, психологические ошибки).

г) Приборные или реактивные (ошибки, связанные с недостаточной точностью используемых приборов, ошибки лаборанта).

2. Случайные — неизбежны при любом определении. Они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений.

3. Промахи — грубые ошибки, которые обусловлены от неправильным подсчетом разновесок, поливанием части раствора, просыпанием осадка.

Раздел 1

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. СУЩНОСТЬ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Гравиметрический, или весовой, анализ, один из важных методов количественного химического анализа, основан на точном измерении массы вещества.

Существует несколько способов проведения гравиметрического анализа:

Определяемое вещество удаляют из исследуемой пробы и по разнице в массе рассчитывают содержание определяемо-

го вещества. Таким способом проводят определение влажности сырья или различных видов кулинарной продукции. Например, если масса пробы до высушивания a, масса пробы после высушивания b, то влажность рассчитывается по следующей формуле:

$$\omega = \frac{a - b}{a} 100\ \%.$$

Определяемое вещество полностью выделяют из анализируемой пробы и по его массе проводят расчет. Данный метод применяют для определения зольности продукта. Пусть a — масса пробы, b — масса золы после обугливания, тогда расчет проводят следующим образом:

$$\omega = \frac{b}{a} 100\ \%.$$

Определяемое вещество обычно выделяют из анализируемой пробы в виде малорастворимого соединения известного постоянного химического состава, так как выделение вещества в химически чистом виде связано с большими трудностями, а иногда и невозможно. Гравиметрический анализ начинается со взятия точной навески анализируемой пробы и перевода ее в раствор. Затем, прибавляя соответствующий реактив, получают малорастворимый осадок соединения, содержащего определяемое вещество. Данный осадок называется гравиметрической формой. Осадок отделяют от раствора фильтрованием, промывают и сушат или прокаливают до постоянного значения массы. Вещество после высушивания или прокаливания называется гравиметрической формой. Если в результате термического воздействия не происходит изменение химической формулы вещества осадка, то осаждаемая и гравиметрическая формы совпадают. Например, это наблюдается при определении содержания Ba^{2+} в виде $BaSO_4$, так как сульфат бария устойчив при достаточно высоких температу-

рах. Если же будем определять Ca^{2+} в виде $CaCO_3$, то осаждаемая и гравиметрическая формы не совпадают, так как при нагревании карбоната кальция происходит следующая реакция:

$$CaCO_3 \xrightarrow{T} CaO + CO_2.$$

Поэтому необходимо убедиться в том, что гравиметрическая форма — это вещество точно известного постоянного состава, не содержащее примесей. Зная навеску анализируемой пробы a, массу осадка (гравиметрической формы) b и его состав, вычисляют содержание определяемого вещества x (обычно в % по массе):

$$x = b \cdot F \cdot 100/a,$$

где F — фактор пересчета (аналитический множитель), представляющий собой отношение атомной массы определяемого вещества (или величины, кратной атомной массе) к молекулярной массе соединения в осадке (гравиметрической формы). Например, при определении содержания железа (атомная масса 55,85), выделенного в виде его окиси Fe_2O_3 (молярная масса 159,70).

$$F = \frac{2 \cdot 55{,}85}{159{,}70} = 0{,}6994.$$

Для разных анализируемых веществ применяют разные осаждающие реагенты. Некоторые из них приведены ниже в табл. 10.

Таблица 10

Анализируемое вещество	Реагент
Ag^+	Cl^- (из KCl или NaCl)
Al^{3+}	8-гидроксихинолин
Ca^{2+}	$C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}
Ni^{2+}	Диметилглиоксим
Галогениды	Ag^+ (из $AgNO_3$)
SO_4^{2-}	Ba^{2+} (из $BaCl_2$)

Наиболее ответственная операция данного метода гравиметрического анализа — получение легко фильтрующегося (по возможности крупнокристаллического) малорастворимого осадка (потеря вещества вследствие его растворимости не должна превышать 0,1 мг), свободного от примесей посторонних веществ, не удаляющихся при сушке или прокаливании.

Требования к осаждаемой форме:

1) Малая растворимость осаждаемой формы соединения, содержащего определенное вещество, и как более низкое, содержание в ней определяемо вещества.

$$Si \xrightarrow{HNO_3} H \cdot SiO_2 \cdot xH_2O \xrightarrow{>t} SiO_2$$

осаждаемая форма — весовая форма

$$Al \rightarrow Al^{3+} \rightarrow Al(OH)_3 \cdot xH_2O \xrightarrow{>t} Al_2O_3$$

Требование к осадку — малая растворимость, т. е. произведение растворимости получаемого осадка должно быть $\leq 10^{-8}$. К таким осадкам относятся, например, $AgCl$, $BaSO_4$, $Fe(OH)_3$, Sb_2S_3

2) Структура осадка должна отвечать условиям фильтрования и позволять проводить процесс промывания осадков от примесей с достаточной скоростью. Мелкокристаллические осадки могут пройти через поры фильтра. Наиболее удобны крупнокристаллические осадки, так как они не забивают поры фильтра, имеют слабо развитую поверхность, мало адсорбируют посторонние ионы и легко отмываются от них.

Кристаллические осадки образуются из пересыщенных растворов. Чем больше пересыщение, тем больше возникает центров кристаллизации, тем мельче получаются кристаллы. Следовательно, для получения крупных кристаллов раствор не должен быть сильно пересыщенным, должны быть

созданы условия, чтобы образующиеся мелкие кристаллы растворялись и за их счет росли крупные. Этому способствуют нагревание раствора, перемешивание и присутствие веществ, повышающих растворимость осадка. Полученный осадок обычно сразу не фильтруют, а дают ему созреть. Созревание состоит в том, что мелкие кристаллы, обладающие большой суммарной поверхностью, растворяются, создавая местное пересыщение, способствующее росту крупных кристаллов; кроме того, в процессе такой перекристаллизации в раствор переходят примеси, загрязнения, и кристаллы получаются более чистыми. Процесс созревания длится около суток, поэтому, произведя осаждение, осадок следует оставить до следующего занятия, закрыв стакан бумагой или часовым стеклом.

3) Важно, чтобы осаждаемая форма легко переходила в весовую.

Требования к гравиметрической (весовой) форме:

1. Точное соответствие ее состава химической формуле. Если такого соответствия нет, вычисление результатов невозможно.
2. Химическая устойчивость весовой формы.
3. Содержание определяемого в весовой форме должно быть как можно меньшим, тогда погрешности определения меньше скажутся на окончательном результате анализа.
3. Осаждаемая и весовая формы должны быть химически инертными, чтобы не приводить к количественным ошибкам.

Пример.

1) $2AgCl \xrightarrow{h\gamma} 2Ag^0 + Cl_2\uparrow$;

$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow$.

2) $CaCl_2 + H_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow + HCl$;

$$CaC_2O_4 \rightarrow CaO + 2CO_2.$$

CaO — высокореакционное вещество, это означает, что оно может «захватить» пары воды или углекислый газ:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

Требования, предъявляемые к осадкам, в значительной степени определяют выбор осадителя. Осадок увлекает за собой некоторые ионы, присутствующие в растворе. Обычно осадок полностью отмыть от примесей не удается, поэтому очень важно, чтобы примеси были летучими и удалялись при прокаливании осадка. Например, осаждение бария ведут раствором серной кислоты, а не раствором Na_2SO_4, хотя и в том, и в другом случае получился бы осадок $BaSO_4$.

Не менее важным является и вопрос о количестве осадителя. Прежде всего оно должно быть достаточным, чтобы образовался осадок. Для этого необходимо, чтобы произведение концентраций ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} превысило величину произведения растворимости, т. е. при $[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] >$ $> 1{,}1 \cdot 10^{-10}$ происходит выпадение осадка (глава 1, раздел 1, §12). Как только произведение концентраций станет равным произведению растворимости, выпадение осадка прекратится. Так как величина ПР при данной температуре является постоянной, то для более полного осаждения ионов Ba^{2+} из раствора необходимо действовать избытком осадителя. Обычно для осаждения берут 1,5 — 2-кратный избыток осадителя, большего избытка брать не следует, так как это может привести к частичному растворению осадка за счет образования комплексных соединений и кислых солей.

Гравиметрический анализ отличается большой точностью: относительная ошибка опыта не превышает 0,1 %, а при особо тщательной работе может быть доведена до 0,02 — 0,03 %. Недостатки гравиметрического анализа — длительность выполнения и необходимость применения сравнительно больших количеств анализируемой пробы (~ 0,5 г). Последний недостаток устраняется при использовании микро- и ультрамикрометодов гравиметрического анализа.

§ 2. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Весы и взвешивание

Важнейшей операцией в количественном анализе, и особенно в гравиметрическом анализе, является взвешивание. В зависимости от задачи, стоящей перед аналитиком, используют весы различных типов (рис.1, 2). Для приближенного взвешивания масс до 1кг с точностью 0,1 — 0,01 г применяют технохимические весы. Для аналитических работ используют аналитические весы с предельной нагрузкой 100 или 200 г и точностью 0,2 мг. Аналитические весы представляют собой прибор высокой точности, требующий осторожного обращения. Чтобы избежать влияния механических колебаний, весы ставят на кронштейнах, укрепленных в капитальной стене. Не допускается установка весов вблизи отопительных приборов, так как изменение температуры снижает их точность. Для анализа взвешивают определенную массу вещества, называемую навеской. В химическом анализе принято выражение «взять навеску», т. е. отвесить на аналитических весах определенное количество вещества. Величина навески зависит от свойств вещества и методики анализа. Химическое вещество нельзя взвешивать на чашке весов непосредственно. Для взвешивания его помещают в бюкс — стаканчик с притертой крышкой или на часовое стекло.

Существуют различные правила взвешивания на аналитических весах, ниже приведены некоторые из них:

1. К каждым весам дается свой аналитический равновес.
2. Все взвешивания необходимо проводить на одних и тех же весах и одним и тем же равновесом.
3. Установленные весы нельзя сдвигать с места. После престановки вновь установить весы по уровню.
4. Нагрузка на весах изменяется только после арретирования (выключения).
5. Взвешиваемый предмет должен находиться в температурном равновесии с весами.
6. Взвешиваемый предмет должен быть сухим и не иметь загрязнений на поверхности.
7. Во время взвешивания открывают только боковые дверцы весов.
8. Нельзя нагружать весы выше их предельной нагрузки.
9. Равновес берут только пинцетом.
10. Равновес помещают в центре чашки.
11. Твердые вещества взвешивают только на часовом стекле, в пробирке или в стаканчике. Жидкости, летучие и гидростатические вещества — в бюксе сзакрытой крышкой (рис. 3).
12. Пред взвешиванием на аналитических весах предварительно определяют вес на технических весах с большей нагрузкой.
13. Взвешивают на аналитических весах только сидя.
14. Перед взвешиванием устанавливают нулевую точку весов и уровень.
15. Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, а гирьки на правую.
16. Гирьки подбирают равномерно, последовательно.
17. Кольцевой равновес подбирают последовательно (сначала десятые, затем сотые).

18. Записывают в журнал массу взвешиваемого вещества, весы выключают.
19. Убирают равновес.
20. Лимфы ставят на нулевое положение.
21. Проверяют нулевую точку весов.

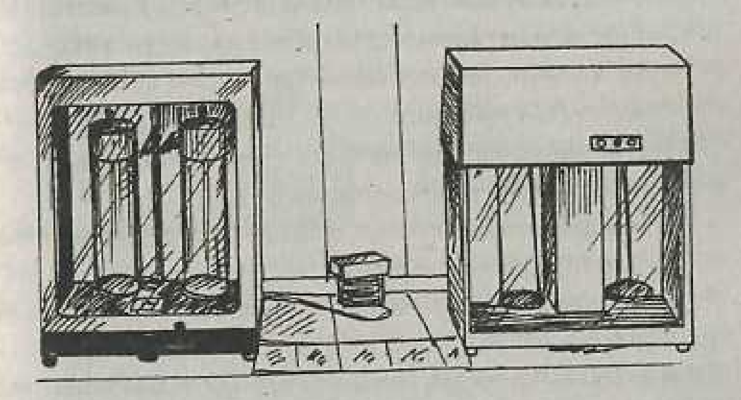


Рис. 1. Демпферные аналитические весы АВ-200

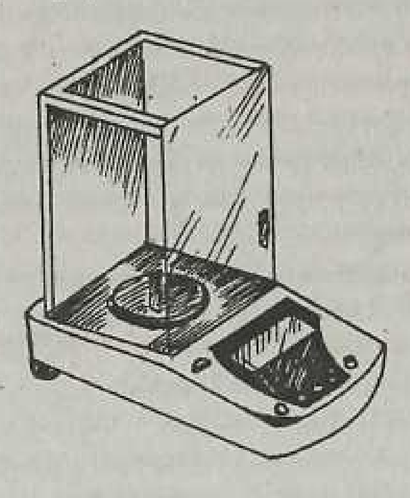


Рис. 2. Аналитические весы (одночашечные) серии was

§ 3. Основные операции гравиметрического анализа

Растворение. Взятую навеску переносят в химический стакан и растворяют, используя в качестве растворителя воду, кислоту или щелочь. Количество растворителя и условия растворения указаны в методиках анализа. Чтобы ускорить растворение, содержимое стакана подогревают и перемешивают стеклянной палочкой. При этом нужно следить, чтобы ни одна капля раствора не была потеряна, — это приведет к ошибке в анализе.

Осаждение. Осаждение — это одна из основных операций гравиметрического анализа. Цель ее — перевести определяемую часть анализируемого вещества в химическое соединение, удобное для определения весовым способом. Например, барий в хлориде бария определяют в форме сульфата бария, который осаждают из водного раствора хлорида бария добавлением серной кислоты. Также необходимо чтобы осаждение происходило количественно, т. е. определяемый ион полностью переходил в осадок. Для этого необходимо соблюдать вышеуказанные требования к осадку. Исходя из этого подбирают и реактивы для осаждения (как указывалось выше). Осаждение ведут, приливая раствор осадителя в стакан с раствором анализируемого вещества при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. Полноту осаждения определяют после отстаивания осадка и образования над ним прозрачного раствора. К нему осторожно добавляют несколько капель раствора осадителя — отсутствие помутнения указывает на полноту осаждения.

Фильтрование. Цель операции — отделение осадка от раствора, из которого он выпал (маточного раствора). Для фильтрования используют беззольные фильтры — бумажные. Эти фильтры при сгорании образуют так мало золы, что ее массой

можно пренебречь. В зависимости от характера осадка используют беззольные фильтры различных марок. Их различают по цвету ленты на упаковке фильтра. Самые плотные (т. е. с наименьшим размером пор) — с синей лентой, фильтры средней плотности — с белой лентой, наименее плотные, быстро фильтрующие — с красной лентой. Бумажный фильтр помещают в стеклянную воронку (рис. 4).

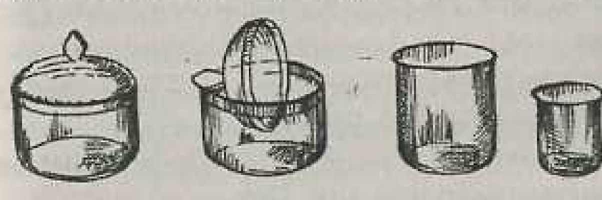


Рис. 3

Для этого круглый фильтр складывают пополам по диаметру, затем снова пополам и вкладывают в сухую воронку (рис. 4).

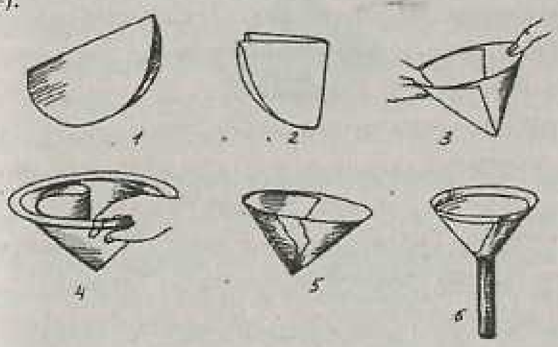


Рис. 4

Затем наполняют фильтр дистиллированной водой и плотно прижимают к воронке. Воронку помещают в кольцо, укрепленное на штативе. Под воронку помещают стакан. Фильтрацию ведут, декантируя жидкость: сливают на фильтр по стеклянной палочке отстоявшуюся жидкость, не взмучивая

осадок. Когда почти весь раствор слит, добавляют 50 — 70 мл промывной жидкости, перемешивают осадок, дают ему отстояться и вновь декантируют. Декантацию повторяют 2 — 3 раза и, наконец, сливают на фильтр жидкость вместе с осадком. Стакан споласкивают 2 — 3 раза маленькими порциями промывной жидкости и сливают на фильтр. Промывную жидкость удобно подавать из промывалки (рис. 5). Затем ополаскивают стеклянную палочку, по которой сливали осадок. При этом недопустима потеря частиц осадка — он должен быть перенесен на фильтр количественно. Фильтрацию продолжают до тех пор, пока с носика воронки не перестанут стекать капли жидкости. После этого струей жидкости из промывалки ополаскивают верхний край фильтра, смывая осадок в нижнюю часть фильтра.



Рис. 5

Основное правило фильтрации и промывки: наливать на фильтр новую порцию только после того, как полностью отфильтровалась предыдущая. По окончании делают пробу на полноту протекания промывки, т. е. на отсутствие в жидкости, стекающей с воронки, отмываемого вещества. Например, для проверки на полноту отмывания сульфат-ионов к нескольким каплям жидкости, стекающей с воронки, добавляют каплю раствора хлорида бария. Отсутствие помутнения указывает на окончание промывки. Далее воронку с осадком накрывают листом фильтрованной бумаги, смоченной дистиллированной водой, плотно прижимают бумагу к краям воронки и помещают в сушильный шкаф. После подсушивания фильтр

с осадком количественно переносят в прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель (рис. 6).



Рис. 6

Прокаливание осадка. После фильтрации и промывки на фильтре находится чистый осадок. Чтобы узнать его массу, в большинстве случаев фильтр сжигают, а осадок подсушивают и прокаливают. Прокаливание ведут в фарфоровых тиглях. Тигель предварительно прокаливают до постоянной массы в тех же условиях, в которых будет прокаливаться осадок. Фильтр с подсушенным осадком осторожно отделяют от воронки, стеклянным шпателем осторожно загибают края фильтра, так чтобы осадок оказался внутри фильтра, и переносят в тигель. Тигель с осадком помещают в специальный фарфоровый треугольник, положенный на кольцо штатива, и газовой горелкой нагревают тигель таким образом, чтобы фильтр постепенно обуглился (рис.7).

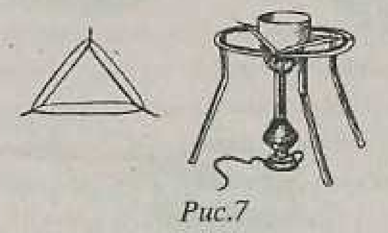


Рис.7

Тигель с обугленным фильтром и осадком помещают в муфельную печь (рис. 8), отрегулированную на заданную температуру, и прокаливают в течение 2 ч. Затем тигельными щипцами вынимают тигель и ставят его в эксикатор (рис. 9),

который защищает содержимое тигля от влаги воздуха. В эксикаторе тигель постепенно охлаждается до комнатной температуры. Его взвешивают, затем снова ставят в муфель, прокаливают еще 20 — 30 мин, охлаждают и взвешивают; если масса при двух последовательных взвешиваниях различается не более чем на 0,0002 г, прокаливание закончено. Осадок прокален до постоянной массы.

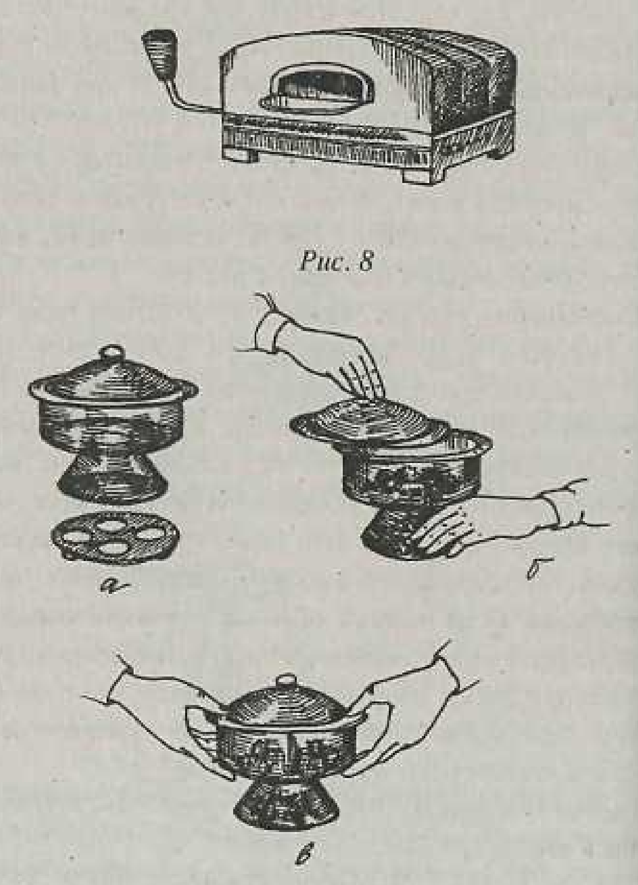


Рис. 8

Рис. 9 Эксикатор (а) и правила его использования (б, в)

§ 4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Работа 1

Определение содержания кристаллизационной воды в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Вещества, которые кристаллизуются из растворов с определенным количеством молекул воды, называются кристаллогидратами, а вода, содержащаяся в них, — кристаллизационной. В формулах кристаллогидратов указывается число молекул воды, приходящихся на одну молекулу соли. Кристаллизационная вода удаляется при нагревании соли в сушильном шкафу до 120 — 125 °С, остаток взвешивают на аналитических весах и производят расчет.

Выполнение работы. Тщательно вымытый бюкс сушат 30 — 40 мин в сушильном шкафу при 120 — 125 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Результат взвешивания записывают в лабораторный журнал. Для каждого гравиметрического определения выбирают оптимальную навеску исходного вещества, масса которой может колебаться от десятых долей грамма до нескольких граммов. От правильного выбора навески зависит точность определения. Если навеска большая, точность определения повышается, но на ее обработку (на высушивание) затрачивается много времени. Если навеска маленькая, ее легко обработать, но зато потери даже незначительного количества вещества сильно снизят точность определения.

Рассчитаем навеску $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, которую следует взять, чтобы в ней содержалось 0,1 г воды:

в 244,3 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ содержится 36,00 г H_2O;
» x » $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ » 0,1 » H_2O.

Навеска не обязательно должна быть точно 0,70 г, она может быть и больше, и меньше, но в этих пределах.

Во взвешенный бюкс помещают примерную навеску соли, закрывают бюкс крышкой и взвешивают на технохимических весах с точностью до 0,1 г, затем переносят бюкс на аналитические весы, где производится точное взвешивание. Результат взвешивания записывают в рабочий журнал.

Бюкс с солью и поставленной на ребро крышкой помещают в сушильный шкаф, нагретый предварительно до 120 — 125 °С. Через час бюкс закрывают крышкой и переносят в эксикатор для охлаждения. После охлаждения примерно через 15 — 20 мин бюкс взвешивают на аналитических весах, результат записывают в журнал. После взвешивания опять открывают крышку бюкса, ставят ее на ребро и сушат образец еще 25 — 30 мин. После сушки и охлаждения взвешивают на аналитических весах и результат второго взвешивания записывают в журнал. Высушивание повторяют до тех пор, пока результаты двух взвешиваний не будут отличаться не более чем на 0,0002 г. Высушивание прекращают и считают, что вода удалена полностью, образец доведен до постоянной массы и можно приступать к вычислениям результата анализа.

Оформление работы

Пример записи результатов в рабочий журнал (примерный расчет):

1. Взятие навески хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$
   Масса бюкса с хлоридом бария, г.................. 17,5831
   Масса пустого бюкса с крышкой, г.................16,8223
   Масса навески $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, г. 0,7608
2. Высушивание навески хлорида бария.
   Масса бюкса с хлоридом бария после высушивания, г:
   1-е взвешивание..17,4896

2-е взвешивание..17,4712
3-е взвешивание..17,4712

3. Вычисление массы кристаллизационной воды:

$$17{,}5831 - 17{,}4712 = 0{,}1119 \text{ г}.$$

4. Содержание (%) кристаллизационной воды вычисляют по формуле

$$\omega = \frac{a - b}{a}\, 100\ \%.$$

$$\omega = \frac{17{,}5831 - 17{,}4712}{17{,}5831}\, 100\ \% = 14{,}71\%.$$

Ошибка определения. Масса воды, входящая в формулу кристаллогидрата, является величиной теоретической и вычисляется из пропорции:

в 244,3 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ содержится 36 г H_2O;
» 100 » $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ » x » H_2O;

$$x = \frac{36 \cdot 100}{244{,}3} = 14{,}75\%$$

Разность между полученной и теоретической величинами является абсолютной ошибкой определения: 14,71 — 14,75 = — 0,04 %. Относительная ошибка:

$$\frac{(-0{,}04) - 100}{14{,}75} = -0{,}2\ \%$$

Работа 2

Определение содержания бария в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Для количественного определения бария его осаждают в виде сульфата бария серной кислотой:

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2H_2O + 2HCl$$

7. Зак. 1011.

Осадок сульфата бария промывают, прокаливанием доводят до постоянной массы, взвешивают и рассчитывают содержание бария.

Выполнение работы

Осаждение $BaSO_4$. Навеску $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ помещают в стакан и растворяют в 30 мл дистиллированной воды, прибавляют 2 — 3 мл 2 н. HCl. В другой стакан наливают ~ 30 мл дистиллированной воды и удвоенный против рассчитанного объем 2 н. H_2SO_4. Оба стакана нагревают на асбестовой сетке горелкой или на водяной бане до 60 — 80 °С (но не до кипения). По окончании нагревания горячий раствор серной кислоты по каплям по палочке приливают к горячему раствору $BaCl_2$, тщательно перемешивают, закрывают бумажной «крышкой» и оставляют для созревания до следующего занятия.

Обработка осадка. К раствору с осадком по стенке стакана приливают 2 — 3 капли 2 н. H_2SO_4. Если раствор остается прозрачным, полнота осаждения достигнута. Если происходит слабое помутнение, добавляют еще 2 — 3 мл серной кислоты, хорошо перемешивают, дают осадку осесть и еще раз проверяют полноту осаждения.

Под воронку подставляют стакан и осторожно по палочке декантируют прозрачную жидкость с осадка.

Когда вся жидкость будет слита, 2 — 3 раза промывают осадок в стакане небольшими порциями промывной жидкости. После промывания осадок количественно переносят на фильтр и еще 2 — 3 раза промывают, периодически проверяя фильтрат на присутствие ионов Ba^{2+}. Если фильтрат остается прозрачным от действия 1 — 2 капель H_2SO_4, промывание осадка заканчивают.

Когда последняя порция промывной жидкости стечет с осадка, воронку с осадком помещают в сушильный шкаф.

Взвешивание: Во время высушивания фильтра с осадком подготовить тигель, взвесить его и массу записать в рабочий журнал. Высушенный фильтр с осадком помещают во взвешенный тигель, обугливают и затем ставят в муфельную печь для прокаливания, которое продолжают до тех пор, пока осадок не станет совсем белым, без вкраплений угля. Осадок доводят до постоянной массы и рассчитывают результат анализа.

Оформление работы

Пример записи результатов в рабочий журнал (примерный расчет):

Дата ....

Работа № ...

Тема. Гравиметрическое определение содержания бария в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

1. Взятие навески хлорида бария

Масса часового стекла с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, г 12,6981
Масса часового стекла, г 12,2756
Навеска $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, г 0,4225

2. Расчет объема осадителя (2 н. H_2SO_4):

244,3 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ — 98 г H_2SO_4
0,4225 » $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ — x » H_2SO_4

$$x = \frac{0{,}4225 \cdot 98}{244{,}3} = 0{,}1695\ г$$

Округлим полученную величину до 0,17 г и рассчитаем отвечающий ей объем 2 н. H_2SO_4:

в 1000 мл 2 н. H_2SO_4 содержится 98 г H_2SO_4
» x » » H_2SO_4 » 0,17 » H_2SO_4

$$x = \frac{0{,}17 \cdot 1000}{98} = 1{,}73\ (мл).$$

Для осаждения следует взять ~ 3,5 мл 2 н. H_2SO_4 (1,5 — 2-кратный избыток).

3. Прокаливание тигля до постоянной массы:
1-е взвешивание, *г* 11,8616
2-е взвешивание, *г* 11,8615

4. Прокаливание осадка в тигле:
1-е взвешивание, *г* 12,2661
2-е взвешивание, *г* 12,2659

Масса прокаленного осадка: 12,2659 — 11,8615 = 0,4044 *г*.

5. Вычисление массы бария в 0,4044 г осадка $BaSO_4$:

$$\omega = \frac{b \cdot f}{a} \cdot 100\ \%$$

$$f = \frac{A(Ba)}{M(BaSO_4)} = \frac{137{,}4}{233{,}4} = 0{,}5887$$

$$\omega = \frac{0{,}4044 \cdot 0{,}5887}{0{,}4225} \cdot 100\ \% = 56{,}33\ \%$$

6. Вычисление ошибки определения. Теоретическое содержание бария в хлориде бария составляет:

$$0{,}4225\ г\ BaCl_2 \cdot 2H_2O — 0{,}2380\ г\ Ba;$$
$$100\ »\ BaCl_2 \cdot 2H_2O — x\ »\ Ba.$$
$$x = 56{,}24$$

а) абсолютная ошибка определения:

$$56{,}33 - 56{,}24 = +0{,}09\ \%.$$

б) относительная ошибка определения:

$$\frac{0{,}09 \cdot 100}{56{,}24} = 0{,}16\ \%.$$

При тщательном выполнении гравиметрического определения ошибка составляет 0,1 %, поэтому полученный результат допустим.

Контрольные вопросы и задачи

1. Как классифицируются методы количественного анализа?
2. Какие методы количественного анализа относятся к химическим?
3. Что такое гравиметрический анализ?
4. Какие законы лежат в основе гравиметрии?
5. Какие методы используются в гравиметрии?
6. Каково основное условие выпадения осадка? 2—23. Какие требования предъявляются к осадителю?
7. Какой объем осадителя рекомендуется брать для анализа?
8. Какие факторы влияют на полноту осаждения осадка?
9. Какой из осадителей: серная кислота, сульфат натрия, сульфат аммония более пригоден для осаждения ионов бария из раствора в виде сульфата бария? Дайте пояснения.
10. Что называют осаждаемой формой?
11. Что такое гравиметрическая форма?
12. Совпадают ли химические формулы осаждаемой и гравиметрической форм осадка, образующегося при осаждении иона алюминия раствором аммиака?
13. Есть ли разница между химическими формулами осаждаемой и гравиметрической форм осадка, образующегося при осаждении иона бария раствором серной кислоты?
14. Напишите химические формулы осаждаемой и гравиметрической форм осадка, образующегося при осаждении иона кальция раствором оксалата аммония.
15. Как уменьшить растворимость осадка?
16. Какая структура осадка получается при быстром осаждении?
17. Какие условия необходимы для образования кристаллических осадков?

18. Каковы условия образования аморфных осадков?
19. Почему осадку после осаждения дают постоять?
20. Чем характеризуется процесс созревания осадка?
21. Вычислите аналитический множитель для гравиметрического определения компонента K в виде соединения $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$.
Ответ: 0,08925.
22. Вычислите аналитический множитель для гравиметрического определения компонента $Ca_3(PO_4)_2$ в виде соединения CaO.
Ответ: 1,8438.
23. Из навески анализируемого вещества массой 0,2109 *г* после соответствующей обработки получено вещество AgCl массой 0,1562 *г*. Вычислите массовую долю (в%) компонента Cl в этой пробе.
Ответ: 18,32 %.
24. Из навески анализируемого вещества массой 0,1125 *г* после соответствующей обработки получено вещество $Mg_2P_2O_7$ массой 0,1669 *г*. Вычислите массовую долю (в %) компонента Mg в этой пробе.
Ответ: 32,40 %.
25. Какой объем раствора вещества $(NH_4)_2C_2O_4$ с концентрацией 0,25 моль/л необходим для полного осаждения иона Ca^{2+} из раствора, содержащего 0,77 *г* соединения $Ca(NO_3)_2$? Считать достаточным для полного осаждения определяемого иона полуторный избыток осадителя.
Ответ: 0,4151 *г*.
26. Осадок вещества $BaCrO_4$ массой 0,3 *г* промывают водой объемом 250 мл. Вычислите массовую долю (в %) потерь осадка за счет промывания.
Ответ: 0,23 %.

Раздел 2

ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

§ 1. СУЩНОСТЬ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Объемный анализ — это совокупность методов химического количественного анализа, основанных на измерении объемов для установления концентрации (содержания) определяемого вещества. К объемным методам анализа относят распространенные в лабораторной практике различные варианты титриметрического анализа, основанного на измерении объема израсходованного раствора реагента известной концентрации, необходимого для достижения точки эквивалентности. Иногда титриметрические методы не совсем точно отождествляют с объемными методами. К объемному анализу относят также многие методы газового анализа, когда при выполнении определения измеряют объем какого-либо поглотившегося или выделившегося газа. Имеются методы объемного анализа, основанные на измерении объема осадков; например, количество серы в чугуне можно определять по объему осадка сульфата бария в градуированной центрифужной пробирке. Количество вещества определяют по объему полученного осадка в ультрамикрохимическом анализе, когда взвешивание затруднено или невозможно.

Титриметрический анализ — метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора с точно известной концентрацией реактива (названия данного раствора: стандартный раствор, рабочий раствор, титрованный раствор, титрант; анализируемый раствор часто называют аналитом), требующегося для реакции с данным количеством определяемого вещества. Титриметрический анализ широ-

ко применяется в биохимических, клинических, санитарно-гигиенических и других лабораториях в экспериментальных исследованиях и для клинических анализов. Например, при установлении кислотно-щелочного равновесия, определении кислотности желудочного сока, кислотности и щелочности мочи и др. Титриметрический анализ служит также одним из основных методов химического анализа в контрольно-аналитических аптечных лабораториях.

Процесс постепенного добавления рабочего раствора к исследуемому называется титрованием. Для выполнения данной операции используют бюретки различных видов (рис. 1, 2) или автоматический титратор (рис. 3)

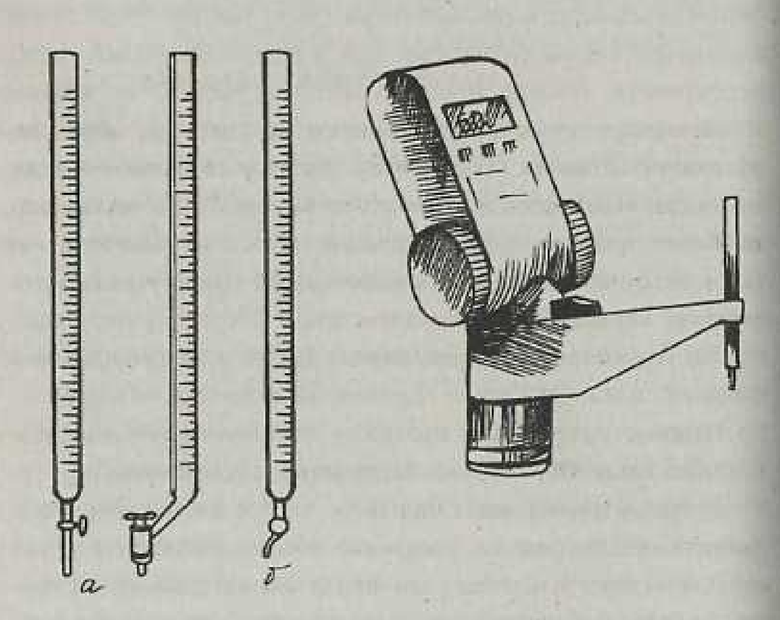


Рис. 1. Бюретки: а) с краником, б) с бусинкой

Рис. 2. Бюретка цифровая

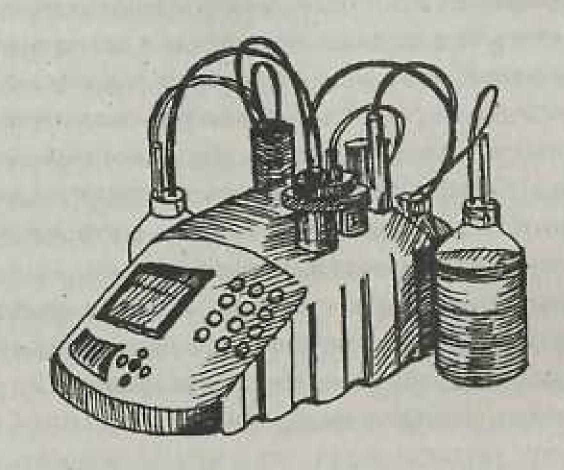


Рис. 3 Автоматический титратор

Процесс титрования изображают графически в виде кривых титрования (см. глава 2, § 4), которые позволяют наглядно представить весь ход титрования и выбрать индикатор, наиболее пригодный для получения точных результатов, так как кривую титрования можно сопоставить с интервалом изменения окраски индикатора (см. глава 2, § 2).

В титриметрическом анализе существует несколько приемов.

Прямое титрование состоит в том, что пробу анализируемого вещества титруют стандартным раствором, или титрантом, до точки эквивалентности — момента, когда количество стандартного раствора эквивалентно количеству определяемого вещества в соответствии с уравнением химическим для данной реакции. Конец титрования устанавливают визуально по изменению окраски вводимого индикатора либо инструментально. Чем более точно определена точка эквивалентности, тем меньше ошибка анализа.

Титрование обратное, или по остатку, применяют, когда определяемое вещество не реагирует со стандартным раствором или реагирует недостаточно быстро. В этом случае к пробе анализируемого вещества прибавляют заведомый избыток стандартного раствора и остаток его после реакции с определяемым веществом титруют другим стандартным раствором. Примером в этом случае может служить определение

Титрование по замещению применяют, когда непосредственное определение данного вещества затруднительно (отсутствует подходящий титрант, нет необходимого индикатора и т. д.). В этом случае анализируемое вещество посредством реакции с неопределенным избытком соответствующего реагента переводят в другое соединение, которое титруют стандартным раствором, как это было описано выше. Например, этим методом определяют количество бихромата калия в растворе.

В титриметрическом анализе наряду с водой применяют органические растворители: углеводороды, их галогенопроизводные, спирты, кетоны, кислоты, амины, амиды, нитрилы, что позволяет расширить круг определяемых соединений, поскольку титриметрический анализ можно проводить на основе тех реакций, которые в воде не идут или не дают резких конечных точек титрования, например слабые кислоты (основания) или смеси близких по силе кислот (оснований). Точность определений в неводных растворах обычно выше, так как вследствие небольшого поверхностного натяжения величина капель органических жидкостей меньше, чем водных растворов.

Стандартный раствор применяется в методах титриметрического анализа для установления количества определяемого вещества посредством титрования до точки эквивалентности. Точку эквивалентности определяют по изменению окраски титруемого раствора или индикатора, вводимого в

начале или в процессе титрования, по изменению электропроводности раствора, изменению потенциала электрода, погруженного в титруемый раствор, по изменению величины тока, оптической плотности и др.

В точке эквивалентности количество стандартного раствора химически эквивалентно количеству исследуемого вещества. Стандартные растворы получают:

а) растворением точной навески вещества в точном объеме растворителя (используют мерные колбы (рис. 4)); при этом исходное вещество должно быть химически чистым, устойчивым при хранении в твердом виде и в растворе, состав должен точно соответствовать формуле химической;

Пример. Рассчитать массу гидроксида натрия, необходимую для приготовления 200 мл 0,1 н раствора.

Расчет ведем по формуле:

$$m = \frac{N \cdot M_{экв} \cdot V}{1000},$$

где N — нормальность раствора (см. § 3);

$M_{экв}$ — молярная масса эквивалента (см. § 3);

V — объем раствора;

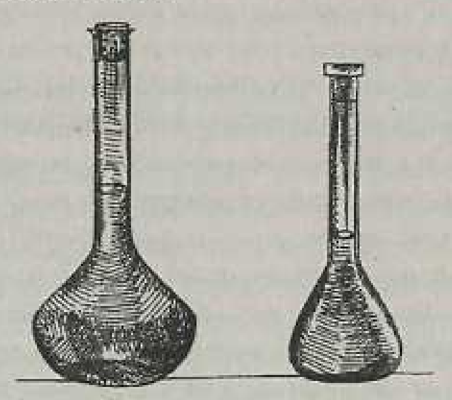


Рис. 4. Мерные колбы

б) титрованием по другому раствору, имеющему точно известную концентрацию; удобство метода в том, что он позволяет, не прибегая к точным навескам, устанавливать концентрацию многих растворов;

в) с помощью фиксанала, представляющего собой сухое вещество или раствор в количестве, необходимом для приготовления 1 л раствора определенной концентрации (фиксаналы выпускаются промышленностью в форме запаянных стеклянных ампул).

Стандартные растворы должны храниться в условиях, обеспечивающих постоянство их состава с учетом химической природы растворенного вещества.

В титриметрическом анализе используются реакции осаждения, кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и др. К реакциям предъявляются следующие требования:

- вещества должны реагировать в строго количественных (стехиометрических) отношениях без побочных реакций;
- реакции должны протекать быстро и практически до конца; для установления точки эквивалентности необходимо применять достаточно надежные способы;
- влияние посторонних веществ на ход реакции должно быть исключено;
- желательно, чтобы при титриметрическом анализе реакции протекали при комнатной температуре.

Названия методов титриметрического анализа соответствуют названиям реакций, лежащих в основе метода.

1. Методы нейтрализации, или кислотно-основного титрования, основаны на реакциях нейтрализации, т. е. на взаимодействии кислот и оснований. Эти методы включают ацидометрию (количественное определение оснований с помощью титрованных растворов кислот), алкалиметрию (определение кислот с помощью титрованных растворов оснований), галометрию (количественное определение солей с помощью оснований или кислот, если они реагируют с солями в стехиометрических соотношениях.

2. Методы осаждения основаны на титровании веществ, образующих в определенной среде нерастворимые соединения, например соли бария, серебра, свинца, цинка, кадмия, ртути (II), меди (III) и др. К этим методам относят аргентометрию (титрование раствором нитрата серебра), меркурометрию (титрование раствором нитрата ртути) и др.

3. Методы комплексообразования, или **комплексометрия** (меркуриметрия, фторометрия и др.), основаны на применении реакций, при которых образуются комплексные соединения, например $Ag^{+} + 2CN^{-} = [Ag(CN)_2]^{-}$. Методы комплексообразования тесно связаны с методами осаждения, так как многие реакции осаждения сопровождаются комплексообразованием, а образование комплексов — выпадением в осадок малорастворимых соединений.

4. Методы окисления — восстановления, или **оксидиметрия**, включают перманганатометрию, хроматометрию (бихроматометрию), йодометрию, броматометрию, цериметрию, ванадометрию и др.

§ 2. Химические индикаторы для установления точки эквивалентности

Вещества, введение которых в анализируемый раствор позволяет установить конец химической реакции или концентрацию водородных ионов по легко заметному признаку, называются индикаторами. Индикаторы используют главным образом в титриметрическом анализе для установления точки эквивалентности (конечной точки титрования). В присутствии индикаторов в этой точке (или вблизи от нее) могут наблюдаться изменение цвета, появление или исчезнове-

ние мутности, свечение и т. д., обусловленные изменением определенного свойства исследуемого раствора. Индикаторы делят обычно на 5 групп: кислотно-основные; окислительно-восстановительные; комплексонометрические; адсорбционные; хемилюминесцентные.

Кислотно-основные индикаторы — вещества, изменяющие свою окраску при изменении водородного показателя (pH) среды. Эти индикаторы, рассматриваемые (по теории В.Оствальда) как слабые органические кислоты или основания, используют в методах нейтрализации, а также при определении pH методом колориметрии. Интервал значений pH (интервал перехода), в котором наблюдается изменение окраски, связан с константой диссоциации индикатора (pK) соотношением pH = pK ± 1. При проведении анализа индикатор выбирают таким образом, чтобы интервал перехода окраски включал то значение pH, которое раствор должен иметь в точке эквивалентности. Наиболее часто анализы методом нейтрализации проводят с метиловым оранжевым (интервал перехода 3,1 — 4,4), метиловым красным (4,2 — 6,3), фенолфталеином (8,0 — 9,8). Кроме индивидуальных индикаторов, применяют так называемые смешанные индикаторы — смеси двух индикаторов (например, тимоловый синий + фенолфталеин), которым свойственно отчетливое изменение окраски в узком интервале перехода (до 0,2 единицы pH). К кислотно-основным относятся также индикаторы: флуоресцентные (например, α-нафтиламин, акридин), в присутствии которых появляется, исчезает или изменяется цвет флуоресценции мутных или сильно окрашенных растворов при их освещении ультрафиолетовыми лучами; универсальные — смеси нескольких индикаторов с различными интервалами перехода, многократно изменяющие свою окраску при разных значениях pH и используемые для приближенных определений этого показателя.

Таблица 11

Значения pH перехода наиболее распространенных индикаторов

Столбец «х» — характер индикатора: к—кислота, о—основание.

Индикатор и номер перехода	х	Цвет более кислой формы	Интервал pH и номер перехода	Цвет более щелочной формы
1	2	3	4	5
Метиловый фиолетовый [I]		желтый	0,13 – 0,5 [I]	зеленый
Крезоловый красный [I]		красный	0,2 – 1,8 [I]	желтый
Метиловый фиолетовый [II]		зеленый	1,0 – 1,5 [II]	синий
Тимоловый синий [I]	к	красный	1,2 – 2,8 [I]	желтый
Тропеолин 00	о	красный	1,3 – 3,2	желтый
Метиловый фиолетовый [III]		синий	2,0 – 3,0 [III]	фиолетовый
(Ди)метиловый желтый	о	красный	3,0 – 4,0	желтый
Бромфеноловый синий	к	желтый	3,0 – 4,6	сине-фиолетовый
Конго красный		красный	3,0 – 5,2	синий
Метиловый оранжевый	о	красный	3,1 – (4,0)4,4	(оранжево-) желтый
Бромкрезоловый зеленый	к	желтый	3,8 – 5,4	синий
Бромкрезоловый синий		желтый	3,8 – 5,4	синий
Лакмоид	к	красный	4,0 – 6,4	синий
Метиловый красный	о	красный	4,2(4,4) – 6,2(6,3)	желтый
Хлорфеноловый красный	к	желтый	5,0 – 6,6	красный
Лакмус (азолитмин)		красный	5,0 – 8,0 (4,5-8,3)	синий
Бромкрезоловый пурпурный	к	желтый	5,2 – 6,8(6,7)	ярко-красный
Бромтимоловый синий	к	желтый	6,0 – 7,6	синий
Нейтральный красный	о	красный	6,8 – 8,0	янтарно-желтый
Феноловый красный	о	желтый	6,8 – (8,0)8,4	ярко-красный
Крезоловый красный [II]	к	желтый	7,0(7,2) – 8,8 [II]	темно-красный
Нафтолфталеин	к	желто-розовый	7,3 – 8,7	синий

1	2	3	4	5
Тимоловый синий [II]	к	желтый	8,0 – 9,6 [II]	синий
Фенолфталеин [I]	к	бесцветный	8,2 – 10,0 [I]	малиново-красный
Тимолфталеин	к	бесцветный	9,3 (9,4) – 10,5 (10,6)	синий
Ализариновый желтый ЖЖ	к	бледно-лимонно-желтый	10,1 – 12,0	коричнево-желтый
Нильский голубой		синий	10,1 – 11,1	красный
Диазофиолетовый		желтый	10,1 – 12,0	фиолетовый
Индигокармин		синий	11,6 – 14,0	желтый
Epsilon Blue		оранжевый	11,6 – 13,0	темно-фиолетовый

Кислотно-основные индикаторы представляют собой чаще всего слабые органические кислоту и основание. Изменение цвета раствора индикатора в зависимости от величины pH в соответствии с теорией ионных окрасок Оствальда можно объяснить разной окраской молекулярной и ионной форм индикатора. Например, если индикатор представляет собой слабую органическую кислоту, то процесс диссоциации его молекулы происходит по следующей схеме:

$$HInd \leftrightarrow H^{+} + Ind^{-}$$

Молекулярная форма имеет красную окраску, а ионная форма — синюю. В соответствии с принципом Ле-Шателье в щелочной среде происходит связывание протона водорода в молекулу воды, и равновесие процесса диссоциации смещается вправо, раствор приобретает синюю окраску. В растворе, имеющем кислую среду, имеется избыток ионов водорода, и равновесие смещается влево, окраска раствора становится красной.

Изменение цвета индикатора связано также с существенным изменением его молекулярной структуры. В соответствии с хромофорной теорией окраска соединения связана с наличием в его молекуле так называемых хромофорных

групп, к которым относятся NO_2^-, $—N = N$ и т. д., и ауксохромных, которые в присутствии хромофорных также влияют на окраску. Присоединение и отщепление протона по этой теории вызывает перестройку молекулы индикатора, в результате которой появляются новые или исчезают существовавшие ранее хромофорные группы и таким образом происходит изменение цвета индикатора.

Окислительно-восстановительные индикаторы — вещества, способные окисляться или восстанавливаться в определенных интервалах значений окислительного потенциала и изменять при этом свою окраску. Эти индикаторы (например, метиленовый синий, дифениламин, крахмал) используют в титриметрических методах анализа, основанных на реакциях окисления-восстановления.

Комплексонометрические индикаторы — вещества, образующие с определяемыми ионами окрашенные комплексные соединения. Такие индикаторы называются также металлохромными или металл-индикаторами, используют в титриметрическом методе анализа, основанном на применении аминополикарбоновых кислот. В качестве комплексонометрических индикаторов используют преимущественно водорастворимые органические красители — эриохром черный Т, ксиленоловый оранжевый, кислотный хром темно-синий и др.

Адсорбционные индикаторы — вещества, в присутствии которых в точке эквивалентности, устанавливаемой методом осаждения (например, при титровании ионов хлора стандартным раствором нитрата серебра), изменяется цвет осадка. В качестве таких индикаторов применяют главным образом красители (например, эозин, флуоресцеин).

Хемилюминесцентные индикаторы — вещества, способные в точке эквивалентности светиться видимым светом и используемые при титровании сильно окрашенных растворов. К таким индикаторам относятся люминол, силоксен и др.

§ 3. Расчеты в титриметрическом анализе

Для расчетов результатов устанавливают количество (объем, иногда масса) стандартного раствора, затраченного на взаимодействие с определяемым веществом. Точность определений зависит от правильности установления концентрации стандартного раствора. Обычно ее выражают нормальностью. Нормальность, или молярная концентрация эквивалента, показывает количество молей эквивалента, находящегося в 1 л раствора. Эквивалентом называется такое количество вещества, которое соответствует в кислотно-*основном взаимодействии одному молю атомов водорода*, в окислительно-восстановительных реакциях — одному электрону. Нормальность можно рассчитать по формуле:

$$N = \frac{n_{экв}}{V}, \quad \frac{\text{моль—экв}}{\text{л}} \text{ или н,}$$

где V — объем раствора в литрах;

$n_{экв}$ — число молей эквивалента вещества. Рассчитывается по формуле:

$$n_{экв} = \frac{m}{M_{экв}}, \qquad \text{моль—экв,}$$

где m — масса вещества;

$M_{экв}$ — молярная масса эквивалента. Определяется типом взаимодействия между определяемым веществом и веществом рабочего раствора (см. § 1, глава 2, раздел 2). Формула для расчета:

$$M_{экв} = \frac{M}{Э},$$

M — молярная масса вещества;

$Э$ — эквивалент. В первую очередь, его величина определяется природой соединения. Для кислот при полной нейтрализации эквивалент равен основности (числу ионов водорода в формуле кислоты). Например, для фосфорной кислоты H_3PO_4 эквивалент равен 3. Если же в результате реакции происходит образование кислой соли, следует учитывать эквивалентность взаимодействия кислоты и определяемого вещества:

$$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O; \ Э = 3$$
$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O; \ Э = 2$$
$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + 3H_2O; \ Э = 1$$

Для оснований эквивалент равен кислотности (числу гидроксильных групп в химической формуле). Например, для гидроксида меди (II) $Cu(OH)_2$ эквивалент равен 2. Для солей эквивалент равен произведению числа катионов в химической формуле соли на валентность катиона:

$$M_{экв}(Al_2(SO_4)_3) = \frac{M(Al_2(SO_4)_3)}{2 \cdot 3}.$$

Пример. Вычислите нормальную концентрацию раствора, если в 250 мл его содержится 0,5 *г* карбоната натрия.

Решение. Рассчитаем содержание Na_2CO_3 в литре раствора:

0,5 *г* Na_2CO_3 содержится в 250 мл раствора

x г в 1000 мл раствора,

Тогда $x = \dfrac{0,5 \cdot 1000}{250} = 2$ *г/л*

Затем рассчитываем молярную массу эквивалента карбоната натрия:

$$M(э)\,(Na_2CO_3) = 1/2 \cdot 106 = 53 \text{ г/моль}$$

Нормальная концентрация раствора карбоната натрия:

$$N = \frac{2}{53} = 0,037 \text{ моль/л}$$

Для практических целей пользуются также титром. Титром называется число грамм растворенного вещества, содержащихся в 1 мл раствора. Рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{г}{мл}.$$

Титр связан с нормальностью по формуле

$$N = \frac{T \cdot 1\,000}{M_{экв}}.$$

Как уже указывалось, расчет ведут по объему стандартного раствора, затраченного на достижение точки эквивалентности. При этом в проходящей в растворе химической реакции соблюдается **закон эквивалентов**:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2,$$

где N_1, V_1 — нормальность и объем стандартного раствора;

N_2, V_2 — нормальность и объем исследуемого раствора.

При проведении анализа часто возникает необходимость напрямую определить **массу вещества, содержащегося в растворе**. В этом случае расчет ведут по формуле:

$$m = T_{раб.р\text{-}р/опр.в\text{-}во} \cdot V_{раб.р\text{-}ра} \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{пип}}.$$

где $T_{раб.р\text{-}р/опр.в\text{-}во}$ — титр рабочего раствора по определяемому веществу

$V_{раб.р\text{-}ра}$ — объем рабочего раствора, пошедшего на титрование анализируемого раствора

$V_{колбы}$ — объем раствора, в котором содержится определяемое вещество

$V_{пип}$ — объем анализируемого раствора, взятого для титрования.

Последний множитель формулы используется только в том случае, если для титрования берется не весь объем раствора, содержащего определяемое вещество.

Титр по определяемому веществу рассчитывают по формуле:

$$T_{раб.р\text{-}ра/опр.в\text{-}ву} = \frac{V_{раб.р\text{-}ра} \cdot M_{экв\,опр.\,в\text{-}ва}}{1\,000}.$$

Пример. Вычислить массу серной кислоты в растворе объемом 500 мл, если на титрование 10 мл этого раствора затрачено 8 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия:

Решение.

1. Определим титр рабочего раствора по определяемому веществу:

$$T_{раб.р\text{-}ра/опр.в\text{-}ву} = \frac{V_{раб.р\text{-}ра} \cdot M_{экв\,опр.в\text{-}ва}}{1000} = \frac{0{,}1 \cdot 49}{1\,000} = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$$

Вычислим массу серной кислоты в растворе:

$$m = T_{раб.р\text{-}ра/опр.в\text{-}ву} \cdot V_{раб.р\text{-}ра} \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{пип}} = 4{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot 8 \cdot \frac{500}{10} = 1{,}96$$

При выполнении анализа необходимо учитывать погрешность измерения. Ошибки в титриметрическом анализе могут быть методическими и специфическими, обусловленными особенностями данной реакции.

Методические ошибки связаны с особенностями метода титрования и зависят от погрешностей измерительных приборов, калибровки мерной посуды, пипеток, бюреток, неполного отекания жидкостей по стенкам мерной посуды.

Специфические ошибки обусловлены особенностями данной реакции и зависят от константы равновесия реакции и от точности обнаружения точки эквивалентности

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность объемного метода анализа?
2. Что называется стандартным раствором?

3. Опишите и подтвердите примерами различные способы приготовления стандартного раствора.
4. Назовите методы титриметрического анализа. Что лежит в основе методов?
5. Приведите примеры и объясните технику выполнения различных приемов титрования.
6. На чем основано фиксирование точки эквивалентности в титриметрическом анализе.
7. Дайте классификацию химических индикаторов. На чем она основана?
8. Опишите принцип действия кислотно-основных индикаторов. Что такое интервал перехода? Как его рассчитать?
8. Назовите наиболее распространенные индикаторы, их окраску в различных средах.
9. Приведите формулы для расчетов результата анализа в титриметрическом анализе.
10. Рассчитайте молярную массу эквивалента веществ: Na_2SO_3, $Fe(NO_3)_3$.
12. 250 мл раствора содержит 1,3125 *г* вещества H_2SO_4. Вычислите титр раствора, молярную и нормальную концентрации, если фактор эквивалентности равен 1/2.
Ответ: $T(H_2SO_4)$=0,005250 г/мл;
$C(H_2SO_4)$ = 0,05353 моль/л;
$C(1/2\ H_2SO_4)$ = 0,10706 моль/л.
13. Что такое титр, титрованный раствор?
14. В каких единицах выражают титр? Вычислите нормальную концентрацию раствора серной кислоты, если титр раствор кислоты равен 0,0049 г/мл. *Ответ:* 0,1 моль/л.

15. Найдите титр раствора вещества HNO_3 по определяемому веществу $Ca(OH)_2$, если нормальная концентрация раствора равна 10,3254 моль-экв/л.
Ответ: $T(HNO_3/Ca(OH)_2)$=0,5873 г/мл.
16. Вычислите, сколько граммов кислоты H_2SO_4 содержится в 500 мл раствора, если на титрование 25 мл его затрачено 26,15 мл раствора гидроксида натрия с нормальной концентрацией 0,1002 моль/л (нейтрализацию считать полной).
Ответ: 2,5699 г.
17. Найдите титр раствора вещества $Na_2S_2O_3$ по определяемому веществу $K_2Cr_2O_7$, если нормальная концентрация раствора равна 0,1015 моль-экв/л.
Ответ: $T(Na_2S_2O_3/K_2Cr_2O_7)$=0,004977 г/мл.
18. Вычислите сколько граммов вещества $Ca(OH)_2$ содержится в 250 мл раствора, если на титрование 20 мл его затрачено 19,85 мл раствора хлороводородной кислоты с нормальной концентрацией с моль/л (нейтрализацию считать полной).
Ответ: 0,8729 г.
19. Определите массовую долю вещества $Na_2C_2O_4$, содержащегося в 6,2435 г технического продукта, если после соответствующих операций из этой навески получен раствор объемом 500 мл, а на титрование 25 мл раствора затрачено 42,20 мл раствора перманганата калия с нормальной концентрацией 0,0920 моль/л.
Ответ: 83,32%.
20. Концентрация ионов водорода равна 10-6 моль/л. Вычислите величину pH, концентрацию ионов гидроксила $[OH]^-$. Какую окраску будут иметь индикаторы метилоранж, лакмус, фенолфталеин?

§ 4. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ (КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ)

Метод нейтрализации основан на реакции нейтрализации:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$H^+ + SO_4^{2-} + 2Na^+ + 2OH^- = 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O,$$

протекающие между ионами H^+ и OH^- с образованием молекул воды, вещества слабодиссоциируемого:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Метод нейтрализации применяется для количественного определения кислот, оснований и солей (которые реагируют с кислотами и основаниями в стехиометрических соотношениях, например Na_2CO_3, NH_4Cl, $Na_2B_4O_7$ и др.). Рабочими растворами в методе нейтрализации являются растворы сильных кислот и щелочей. Поэтому различают ацидометрию (количественное определение оснований с помощью титрованных растворов кислот), алкалиметрию (определение кислот с помощью титрованных растворов оснований), галометрию (количественное определение солей с помощью оснований или кислот).

В реакции нейтрализации при титровании происходит постепенное изменение концентрации ионов водорода, а, следовательно, и pH раствора. Поэтому для фиксирования конечной точки титрования используют кислотно-основные индикаторы (см. гл.2, § 3). В случае мутных или окрашенных анализируемых растворов применяют инструментальные методы установления конечной точки титрования (потенциометрические, кондуктометрические и др. методы).

При количественном определении кислот — алкалиметрии — рабочим раствором является раствор щелочи NaOH или KOH.

Приготовить титрованный раствор щелочи по навеске невозможно, так как щелочь не отвечает требованиям, предъявляемым к веществам, из которых можно готовить раствор точной концентрации по точно взятой навеске. Кроме того, при самом тщательном хранении растворы щелочей довольно быстро меняют свой титр. Поэтому титр этих рабочих растворов устанавливают. Исходным веществом для установки титра рабочего раствора щелочи может служить щавелевая кислота $H_2C_2O_4$ или янтарная кислота. Часто в лабораторной практике в качестве исходного раствора употребляют 0,1 н. раствор щелочи, приготовленный из фиксанала.

При количественном определении щелочи — ацидиметрии — рабочим раствором является раствор сильной кислоты (обычно HCl или H_2SO_4). Приготовить титрованный раствор кислоты, исходя из концентрированной кислоты, невозможно. Как бы точно мы не взяли навеску концентрированной кислоты, мы не будем знать истинного ее количества, так как серная кислота гигроскопична, а концентрированная хлороводородная кислота выделяет хлороводород. Поэтому титр рабочих растворов кислот также устанавливают. Исходным веществом для установки титра раствора кислоты служит бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или х. ч. сода Na_2CO_3. В некоторых случаях рабочий раствор кислоты готовят из фиксанала. Титр раствора кислот не меняется довольно продолжительное время.

Кислотно-основной метод применяется в клинических лабораториях для определения кислотности желудочного сока. В санитарно-гигиенических лабораториях метод нейтрализации находит самое широкое применение. При помощи этого метода определяют карбонатную жесткость воды, кислотность молочных продуктов, квашеной капусты и безалкогольных напитков. В фармацевтическом анализе кислотно-основной метод применяют для определения кон-

центрации хлороводородной кислоты, количества гидрокарбоната, борной кислоты и др.

Для подбора индикаторов применяют кривые титрования, показывающие зависимость pH раствора от объема рабочего раствора (рис. 5). Общий вид кривой титрования своеобразен. В начасле титрования pH изменяется очень медленно. Вблизи точки эквивалентности pH изменяется резко, скачком. Этот участок кривой титрования называют скачком титрования. За точку эквивалентности принимают точку, лежащую на середине отрезка прямой, отвечающей скачку титрования. По значению скачка титрования производится выбор индикатора. Необходимо, чтобы интервал перехода окраски индикатора совпадал со скачком титрования (табл. 11, гл.2, раздел 2, § 2).

Если титровать раствор любой кислоты раствором щелочи, происходит связывание ионов H^+ кислоты ионами OH^- и концентрация ионов H^+ постепенно уменьшается, а pH раствора возрастает. При определенном значении pH достигается точка эквивалентности и титрование должно быть закончено. При титровании раствора щелочи раствором кислоты связываются ионы OH^-, и концентрация их в растворе уменьшается, а концентрация ионов H^+ увеличивается, и pH раствора уменьшается. Однако значение pH в точке эквивалентности не во всех случаях имеет одно и то же значение, оно зависит от природы реагирующей кислоты и основания.

При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием (рис. 5а):

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O,$$

образуется только один слабый электролит—вода. Реакция практически доходит до конца. Образующаяся при реакции соль гидролизу не подвергается и имеет нейтральную реакцию (pH = 7,0). Следовательно, при титровании сильной кислоты щелочью, и наоборот, в точке эквивалентности среда раствора нейтральна, pH раствора равен 7,0.

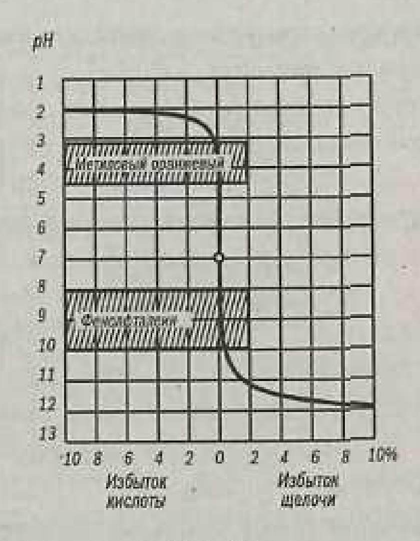


Рис. 5а

Если вместо сильной кислоты титровать щелочью слабую кислоту, например уксусную, то происходит реакция:

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O.$$

В растворе в точке эквивалентности будет присутствовать соль CH_3COONa, подвергающаяся гидролизу:

$$CH_3COONa + H_2O = CH_3COOH + NaOH.$$

Следовательно, протекающая в данном случае при титровании реакция обратима и не будет доходить до конца. В точке эквивалентности в растворе будут присутствовать CH_3COOH и NaOH. Слабая уксусная кислота находится в растворе в основном в виде недиссоциированных молекул, а NaOH диссоциирован почти полностью. Концентрация ионов OH превышает концентрацию ионов H^+ и титрование будет заканчиваться при pH > 7,0 (Рис. 5б).

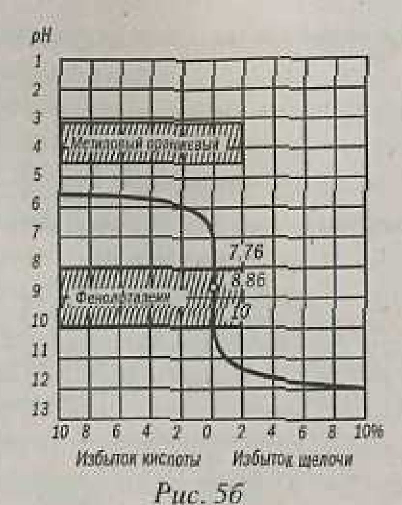


Рис. 5б

При титровании слабых оснований сильными кислотами, например:

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

образующаяся соль подвергается гидролизу. Реакция нейтрализации будет обратима и в точке эквивалентности концентрация ионов H^+ превысит концентрацию ионов OH^-. Титрование будет заканчиваться при pH < 7 (рис. 5 в).

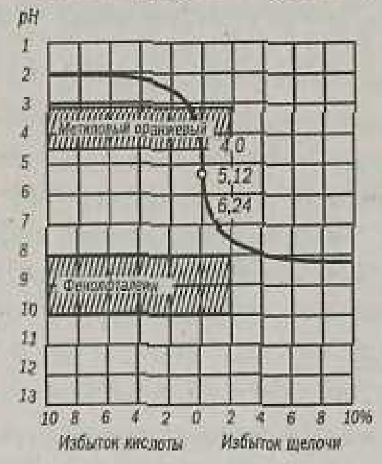


Рис. 5б

§ 5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Работа 1

Приготовление рабочего раствора 0,1 н. NaOH

Выполнение работы

Раствор NaOH нельзя приготовить точно заданной концентрации по точно взятой навеске, так как твердая щелочь всегда содержит воду и карбонаты, следовательно, количество NaOH не будет соответствовать взятой навеске. 45 г чистого гидроксида натрия помещают в фарфоровую чашку и растворяют в 60 мл дистиллированной воды. Дают осадку карбоната натрия осесть и осторожно сливают раствор щелочи с осадка в чистую колбу (если осадка много, лучше отфильтровать через фильтр Гуча). Добавляют 950 мл свежеперегнанной дистиллированной воды. Полученный раствор будет приблизительно 1 н.; разбавлением этого раствора в 10 раз получают 0,1 н. раствор щелочи. Существует другой способ приготовления раствора NaOH, не содержащего Na_2CO_3. Отвешивают на технохимических весах гидроксида натрия на 5 % больше рассчитанной массы для приготовления 0,1 н. раствора. Кусочки щелочи помещают в стакан и быстро ополаскивают 2 раза маленькими порциями воды для растворения карбонатов. Оставшийся гидроксид натрия растворяют в нужном количестве воды. Затем к полученному раствору добавляют несколько миллилитров 2 н. BaCl для осаждения иона CO_3^{2-}

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl.$$

Дают осадку отстояться. Прозрачный раствор NaOH сливают в приготовленную склянку. Вода должна быть свежепе

регнанная. Приготовленный тем или иным способом раствор NaOH необходимо защищать от поглощения оксида углерода (IV) из воздуха. Для этого склянку закрывают пробкой с поглотительной трубкой, заполненной натронной известью.

Работа 2

Установка титра раствора щелочи по 0,1 н. раствору хлороводородной кислоты

Выполнение работы

В качестве исходного раствора берется 0,1 н. раствор хлороводородной кислоты, приготовленный из фиксанала. Определение ведут по двум индикаторам: метиловому оранжевому и фенолфталеину.

Титрование с индикатором фенолфталеином. Приготовленным раствором щелочи заполняют бюретку вместимостью 25 мл. В две конические колбы вместимостью 250 мл отбирают пипеткой по 10 мл 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты. Раствор кислоты разбавляют дистиллированной водой (20 — 30 мл), добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Титрование повторяют до получения 2 — 3 сходящихся результатов (расхождение в сотых долях миллилитра). Результаты титрования записывают и рассчитывают точную нормальность раствора щелочи и титр по той кислоте, которую будут в дальнейшем определять.

Оформление работы. Форма записи (пример)

$V(HCl) \approx 10$ мл.
$N(HCl) \approx 0{,}1$н.
$V'(NaOH) = 10{,}70$ мл.

$V''(NaOH) = 10{,}75$ мл.
$V(NaOH)$ср. = 10,73 мл;.

РАСЧЕТ

$$N_{NaOH} \cdot V_{NaOH ср} = N_{HCl} \cdot V_{HCL};$$

$$N_{NaOH} = \frac{10 \cdot 0{,}1}{10{,}73} = 0{,}0932;$$

$$T_{NaOH/HCl} = \frac{N_{NaOH} \cdot M_{HCl}}{1\,000} = \frac{0{,}0932 \cdot 36{,}5}{1\,000} = 0{,}003402 \text{ г/мл}.$$

Титрование с индикатором метиловым оранжевым. При титровании с индикатором метиловым оранжевым применяется титрование со «свидетелем». В качестве «свидетеля» применяют 0,1 н. раствор NaOH. Можно применять и дистиллированную воду. В две конические колбы (отбирают пипеткой по 10 мл 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты. В третью колбу помещают раствор «свидетель», объем которого примерно, равен объему раствора, получающегося в колбе в конце титрования (≈ 50 — 60 мл). К раствору кислоты и «свидетелю» добавляют по 3 — 4 капли водного раствора метилового оранжевого. Кислоту титруют раствором щелочи до тех пор, пока окраска титруемого раствора не станет такой же, как окраска «свидетеля». С метиловым оранжевым титровать вблизи эквивалентной точки надо особенно осторожно, так как легко пропустить точку конца титрования: в нейтральной среде и в щелочной метиловый оранжевый имеет одинаковую окраску. Поэтому, как только раствор из розового станет оранжевым, раствор щелочи из бюретки надо прибавлять не более чем по одной капле и после каждой капли тщательно перемешивать раствор и сравнивать его окраску с окраской «свидетеля».

Оформление работы

Запись и расчеты такие же, как при титровании с фенолфталеином.

Работа 3

Установка титра раствора щелочи по 0,1 н. раствору щавелевой кислоты

Выполнение работы

Готовят 0,1 н. раствор щавелевой кислоты. Для этого навеску 0,6304 г щавелевой кислоты отвешивают на аналитических весах и в мерной колбе на *100* мл готовят раствор. В две конические колбы вместимостью 250 мл отбирают пипеткой по 10 мл приготовленного раствора щавелевой кислоты. К раствору кислоты добавляют 1 — 2 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Результаты титрования записывают и рассчитывают точную концентрацию раствора щелочи. При тщательной работе результаты определений по щавелевой и хлороводородной кислотам с одним индикатором должны давать очень близкие результаты. Более или менее значительные расхождения указывают на допущенную при титровании ошибку.

Оформление работы

Запись и расчеты такие же, как в работе 2.

Работа 4

Контрольная задача «Определение содержания серной кислоты в растворе»

Выполнение работы:

Полученную для анализа кислоту разбавляют в мерной колбе вместимостью 100 мл до метки и тщательно перемешивают. Для титрования отбирают в коническую колбу 10 мл

полученного раствора и титруют рабочим раствором щелочи. Титрование можно производить с фенолфталеином или с метиловым оранжевым. При расчете следует пользоваться значением титра раствора щелочи, которое было получено с тем же индикатором, с каким производится титрование в контрольной задаче. Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов.

Оформление работы:

Запись такая же, как в работе 2. Рассчитывают содержание кислоты в анализируемой пробе по формуле:

$$m = T_{\text{раб.р-ра/опр.в-ву}} \cdot V_{\text{раб.р-ра}} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пип}}}.$$

Работа 5

Приготовление рабочего раствора 0,1 н. хлороводородной кислоты

Приготовить титрованный раствор хлороводородной кислоты, исходя из концентрированной кислоты, невозможно. Поэтому готовят приблизительно 6,1 н. раствор и титр его устанавливают. Для приготовления 1 л такого раствора нужно взять 8 мл концентрированной HCl (ρ = 1,19 г/см3).

Работа 6

Установка титра хлороводородной кислоты

Выполнение работы

Для установки титра рабочего раствора кислоты исходным веществом является карбонат натрия Na_2CO_3 или тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура). Использование буры

8. Зак. 1011

как установочного вещества для определения титра и нормальной концентрации HCl основано на том, что бура как соль сильного основания и слабой кислоты подвергается в водном растворе гидролизу:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O = 2NaOH + 4H_3BO_3. \quad (1)$$

Ортоборная кислота—слабая кислота, а NaOH — сильное основание, которое будет титроваться кислотой. В результате реакции гидролиза образуются две молекулы щелочи, которые будут взаимодействовать с двумя молекулами кислоты:

$$2NaOH+2HCl = 2NaCl + 2H_2O. \quad (2)$$

Сложив уравнения (1) и (2), получим суммарное уравнение, отражающее процесс, происходящий при титровании буры раствором соляной кислоты:

$$Na_2B_4O_7+5H_2O + 2HCI = 2NaCI + 4H_3BO_3 \quad 108$$

В точке эквивалентности реакция среды будет кислой, поэтому следует взять индикатор, меняющий свою окраску при pH < 7, например метиловый оранжевый. Фенолфталеин применять нельзя, так как он чувствителен даже к очень слабым кислотам.

Техника установки титра по тетраборату натрия ничем не отличается от техники установки титра по карбонату натрия. Готовят 0,1 н. раствор тетрабората натрия. Для этого 1,9072 г перекристаллизованной буры отвешивают на аналитических весах и в мерной колбе вместимостью 100 мл готовят раствор. В коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают пипеткой 10 мл приготовленного раствора буры, разбавляют дистиллированной водой и добавляют 3 — 4 капли метилового оранжевого. В другой такой же колбе готовят раствор «свидетель». Для этого в колбу наливают 50 — 60 мл дистиллированной воды, добавляют 3 — 4 капли метилового

оранжевого и 1 каплю кислоты (из бюретки). Раствор должен иметь розоватый оттенок. Титруют раствор буры 0,1 н. HCl, пока окраска титруемого раствора не станет такой же, как окраска «свидетеля». Ярко-розовая окраска титруемого раствора означает, что он перетитрован. Титрование повторяют 2 — 3 раза и из сходящихся результатов берут среднее.

Оформление работы

Рассчитывают точную нормальность раствора хлороводородной кислоты и титр по гидрокарбонату натрия по формулам гл. 2, раздел 2, § 3.

Работа 7

Определение содержания гидрокарбоната натрия в растворе

Выполнение работы

Испытуемый раствор помещают в мерную колбу на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают 10 — 12 раз. Пипеткой переносят 10 мл испытуемого раствора в коническую колбу, разбавляют немного водой, добавляют 3 капли метилового оранжевого и титруют рабочим раствором кислоты до появления розового оттенка. Сравнивают окраску титруемого раствора с окраской «свидетеля», который готовят так же, как и при определении титра кислоты. Титрование повторяют 2 — 3 раза и из сходящихся результатов берут среднее.

Оформление работы

Рассчитывают содержание гидрокарбоната натрия в растворе по формулам раздел 2, гл. 2, § 3.

Работа 8

Определение содержания Na_2CO_3 и NaOH при их совместном присутствии

Определение содержания Na_2CO_3 и NaOH в их смеси может быть выполнено двумя методами, основанными на различных принципах.

Метод I.

Сначала титруют анализируемую смесь 0,1 н. кислотой в присутствии фенолфталеина. При этом нейтрализуется все количество NaOH и «наполовину» Na_2CO_3, превращаемый в $NaHCO_3$. Этим путем можно установить, сколько миллилитров кислоты (V') идет на титрование NaOH+1/2 Na_2CO_3. Затем раствор дотитровывают кислотой в присутствии метилового оранжевого. Так устанавливают, сколько миллилитров кислоты пошло на титрование $NaHCO_3$, образовавшегося из Na_2CO_3, т. е. половины Na_2CO_3. Таким образом, пользуясь двумя индикаторами, удается зафиксировать две точки эквивалентности: первую — когда полностью нейтрализован NaOH и «наполовину» Na_2CO_3, и вторую точку — когда нейтрализуется $NaHCO_3$. В этот момент наступает полная нейтрализация смеси Na_2CO_3 + NaOH. В первой точке эквивалентности

$$pH = (1/2) \cdot [pK(H_2CO_3 + pK(HCO_3^-)] = (1/2)(6{,}4 + 10{,}3) = 8{,}35.$$

Следовательно, когда гидроксид натрия будет полностью нейтрализован, а карбонат натрия превратится в бикарбонат, раствор станет слабощелочным. Этот момент фиксируют с помощью фенолфталеина, меняющего свой цвет в интервале pH = 8,0 — 10,1. Во второй точке эквивалентности pH = 3,85. Этот момент фиксируют с помощью метилового оранжевого, меняющего свою окраску в интервале pH = 3,1 — 4,4.

Уравнения реакций:

$$OH^- + H^+ = H_2O;$$

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-;$$

$$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3 = CO_2 + H_2O.$$

Выполнение работы

Если контрольный раствор получен в мерной колбе, то приливают до метки дистиллированной воды и тщательно перемешивают. К титруемому раствору в объеме $V_{пип}$ прибавляют 3 — 5 капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до обесцвечивания. По достижении первой точки эквивалентности отсчитывают количество 0,1н раствора кислоты, израсходованной на нейтрализацию NaOH и «половины» Na_2CO_3 (V_1 HCl). Затем к титруемому раствору в той же колбе прибавляют 1 — 2 капли метилового оранжевого и, не добавляя титрант снова до нулевой отметки бюретки, дотитровывают до появления оранжево-красной окраски. По окончании титрования, т. е. во второй точке эквивалентности, отсчитывают израсходованное количество титранта — V_2 HCl. Заметим, что щелочные растворы легко поглощают CO_2 из воздуха. Поэтому отмеренный объем анализируемого раствора титруют немедленно и быстро, избегая излишнего взбалтывания.

Оформление работы:

$V_{колбы}$ = ______ *мл.*

$V_{пип}$ = ______ *мл.*

N(HCl) = ______ *н.*

V_1(HCl) = ______ *мл.*

V_2(HCl) = ______ *мл.*

РАСЧЕТ

1. Если на титрование гидроксида натрия и половины карбоната натрия пошло V_1(HCl), а на титрование смеси Na_2CO_3 и NaOH V_2(HCl), то на титрование половины карбоната натрия израсходовано:

$$\Delta V(HCl) = V_2(HCl) — V_1(HCl)$$

2. Следовательно, на титрование всего количества Na_2CO_3 израсходовано 2 $\Delta V(HCl)$.

3. На титрование NaOH израсходовано:

$$(V_2HCl \; - \; 2\Delta VHCl).$$

4. Масса карбоната натрия

$$m = T_{раб.р\text{-}ра/опр.в\text{-}во} \cdot 2\Delta V_{HCl} \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{пип}}.$$

5. Масса гидроксида натрия

$$m = T_{раб.р\text{-}ра/опр.в\text{-}во} \cdot (\Delta V_{HCl} - 2\Delta V_{HCl}) \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{пип}}.$$

Метод II

Выполнение работы

К полученному в мерной колбе вместимостью $V^{колбы}$ контрольному раствору, содержащему смесь Na_2CO_3 и NaOH, приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Отбирают в коническую титровальную колбу $V_{пип}$ полученного раствора и титруют эту порцию в присутствии метилового оранжевого. Этим самым устанавливают объем кислоты $V_2(HCl)$, который идет на титрование смеси Na_2CO_3 и NaOH. Затем во вторую коническую титровальную колбу отбирают анализируемый раствор $V_{пип}$ и приливают раствор $BaCl_2$. При этом выпадает осадок $BaCO_3$, а NaOH остается в растворе. Если не отфильтровывая осадка оттитровать кислотой NaOH в присутствии фенолфталеина, то можно определить, сколько миллилитров кислоты ($V_1(HCl)$) потребуется на титрование только NaOH. Разность между объемом $V_2(HCl)$ и $V_1(HCl)$ выражает объем 0,1 н. раствора HCl, требующейся для нейтрализации только Na_2CO_3.

Уравнения реакций:

$$OH^- + CO_3^{2-} + 3H^+ = 2H_2O + CO_2;$$

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3;$$

$$OH^- + H^+ = H_2.$$

Оформление работы. Форма записи (пример)

$V_{колбы}$ = _____ *мл.*

$V_{пип}$ = _____ *мл.*

N(HCl) = _____ *н.*

$V_1(HCl)$ = _____ *мл.*

$V_2(HCl)$ = _____ *мл.*

РАСЧЕТ

1. Если на титрование гидроксида натрия и карбоната натрия пошло $V_2(HCl)$, а на титрование гидроксида натрия $V_1(HCl)$, то на титрование карбоната натрия израсходовано

$\Delta V(HCl) = V_2(HCl) - V_1(HCl)$;

2. На титрование NaOH израсходовано:

$(V_2HCl \; - \; 2\Delta VHCl)$.

3.Масса карбоната натрия

$$m = T_{раб.р\text{-}ра/опр.в\text{-}во} \cdot \Delta V_{2HCl} \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{пип}}.$$

4.Масса гидроксида натрия

$$m = T_{раб.р\text{-}ра/опр.в\text{-}во} \cdot (\Delta V_{2HCl} - 2\Delta V_{HCl}) \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{пип}}.$$

Работа 8

Определение содержание аммиака в растворе аммониевой соли методом обратного титрования

Ион аммония в водном растворе является очень слабой катионной кислотой, которая не может быть определена непосредственно. Поэтому соли аммония определяют косвенно.

Метод 1.

Определение по заместителю (формальдегидный метод) основано на реакции иона аммония с формальдегидом, в результате которой выделяется эквивалентное аммонийной соли количество кислоты, и последующем определении ее титрованием стандартным раствором щелочи.

Выполнение работы

В колбы для титрования наливают по 15 мл 25%-го водного раствора формальдегида и 100 мл дистиллированной воды, добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют (в формальдегиде содержится HCOOH) стандартным раствором щелочи (из бюретки) до появления слабо-розовой окраски. Пипеткой ($V_{пип}$) аликвотные части анализируемого раствора переносят в колбы для титрования с нейтрализованным формальдегидом. При этом растворы обесцвечиваются. Через 3 — 5 мин растворы титруют стандартным раствором щелочи до появления слабо-розовой окраски. По 5 — 7 результатам титрования находят средний расход титранта и рассчитывают содержание соли аммония g (в г) по концентрации и титру стандартного раствора щелочи.

Метод 2

Определение по остатку (метод отгонки) основано на отгонке аммиака, выделяющегося в результате реакции соли аммония со щелочью, и поглощении его точно измеренным количеством стандартного раствора кислоты. При этом на взаимодействие с аммиаком расходуется эквивалентное аммонийной соли количество кислоты, а остаток неизрасходованной кислоты определяют титрованием стандартным раствором щелочи.

Выполнение работы

Отбирают пипеткой аликвотную часть $V_{пип}$ раствора соли и помещают ее в колбу прибора для отгонки. В коническую колбу-приемник наливают точно измеренный объем стандартного раствора кислоты и подставляют приемник под алонж прибора, погружая его в раствор кислоты. Через капельную воронку наливают 50 мл 50 %-го раствора щелочи и нагревают колбу, отгоняя аммиак до тех пор, пока не перегонится ½ содержимого колбы в приемник. Добавляют в раствор приемника 2 капли раствора метилового оранжевого, титруют стандартным раствором щелочи до перехода окраски индикатора из красной в оранжевую и измеряют расход титранта. Повторяют определение 3 — 5 раз, находят средний расход титранта и рассчитывают содержание соли аммония g (в г).

Метод 3

Определение по остатку (второй вариант) основано на реакции аммонийной соли с точно измеренным количеством стандартного раствора щелочи при кипячении, в результате чего удаляется аммиак, при этом расходуется эквивалентное соли количество щелочи. Остаток щелочи определяют титрованием стандартным раствором кислоты.

Выполнение работы

Раствор анализируемого образца готовят как указано выше. Пипеткой переносят аликвотные части Vпип анализируемого раствора в колбы для титрования и добавляют заведомо избыточное точно измеренное количество (обычно 2 пипетки) стандартного раствора щелочи. Смесь в колбах нагревают на песочной бане до полного удаления NH_3 [проба на полноту удаления по отсутствию черного пятна на фильтровальной бумаге, смоченной раствором $Hg_2(NO_3)_3$]. После охлаждения в колбы добавляют 1 или 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют стандартным раствором кислоты до перехода окраски индикатора из желтой в оранжевую. Средний расход титранта определяют по результатам 5 — 7 титрований.

Расчет. Рассчитывают массу соли аммония по формулам, § 3, разд. 2, гл. 2.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность метода нейтрализации? Какая химическая реакция лежитв основе этого метода?
2. Что такое стандартный или титрованный раствор?
3. Что такое установочное вещество, каким требованиям оно должно удовлетворять?
4. Что называется индикатором? Какие индикаторы применяются в методе нейтрализации? Что такое область перехода индикатора?
5. Что такое индикатор? Как правильно подобрать индикатор к данному случаю титрования?
6. Как рассчитать содержание кислоты или щелочи в растворе?
7. Вычислите титр 0,1096 н. раствора HC1.
   Ответ: 0,0040 г/мл.
8. Вычислите T (HCl/Na_2CO_3), если T (HC1) = 0,03650 г/мл.
   Ответ: 0,05300 г/мл.
9. Сколько граммов щавелевой кислоты содержалось в растворе объемом 250 мл, если на титрование 10,00 мл его израсходовано 12,50 мл 0,15 н. раствора NaOH?
   Ответ: 2,9550 г.
10. Какова нормальная концентрация раствора HCl, если 1,00 мл ее нейтрализует 0,0265 г. соды до $NaHCO_3$?
    Ответ: 0,3155 экв/л.

§ 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

Методы окисления — восстановления основаны на окислительно-восстановительных реакциях, происходящих между стандартным раствором и определяемым веществом. Если стандартный раствор содержит окислитель (восстановитель), то определяемое вещество должно содержать соответственно восстановитель (окислитель). Для количественного анализа могут быть использованы окислительно-восстановительные реакции, которые протекают количественно до конца, с достаточной скоростью и обладают постоянным соотношением между вступающими в реакцию окислителем и восстановителем.

Способность веществ к окислению или восстановлению различна. Мерой окислительно-восстановительной способности служит окислительно-восстановительный потенциал. Если опустить металлическую пластинку в раствор собственной соли, например цинковую пластинку в раствор $ZnSO_4$, получим цинковый полуэлемент (или электрод), в котором на границе раздела металл — раствор соли возникает скачок потенциала. Абсолютную величину этого потенциала измерить нельзя, но можно измерить разность потенциалов между данным электродом и стандартным электродом сравнения. В качестве стандартного чаще всего применяют нор*мальный водородный электрод, потенциал которого условно* принят за нуль. Если измерить разность потенциалов большого числа полуэлементов относительно водородного электрода, можно получить значения потенциалов этих полуэлементов относительно друг друга. В приложении 6 приведены значения нормальных электродных потенциалов $E°$, которые измерены при 25 °С по отношению к нормальному водо-

родному электроду, при условии, что концентрации их солевых растворов равны 1 моль/л.

Чем выше значение окислительно-восстановительного потенциала, тем большей окислительной способностью обладает данная пара. Например, ионы MnO_4^- будут окислять тоны $Cr_2O_7^{2-}$, Cl_2, Br_2 и т. д.

В процессе реакции окислительно-восстановительный потенциал изменяется в зависимости от изменения концентраций окислителя и восстановителя, от температуры и реакции среды. В кислой среде в присутствии ионов H^+ наблюдается возрастание окислительно-восстановительного потенциала у тех ионных пар, окисленная форма которых содержит кислород, например $Cr_2O_2^-$, MnO_4^-, SO_4^{2-}. Реакции окисления — восстановления протекают не мгновенно, поэтому титрование окислителем или восстановителем следует вести с такой скоростью, чтобы вещества успели прореагировать полностью. Иногда для ускорения реакции используют нагревание. Скорость некоторых реакций заметно возрастает в присутствии катализатора (например, между $KMnO_4$ и $H_2C_2O_4$ в кислой среде реакция ускоряется после того, как образуются ионы Mn^{2+}, играющие роль катализатора).

Методы редоксиметрии применяются для количественного определения окислителей и восстановителей. Для определения восстановителей необходимо иметь стандартный раствор окислителя, а для определения окислителей — стандартный раствор восстановителя. Названия методов редоксиметрии определяются тем, какой стандартный раствор применяется, различают методы перманганатометрии (титрование раствором $KMnO_4$), иодометрии (используют раствор йода), хроматометрии (титруют раствором дихромата калия) и др.

При проведении расчетов следует учитывать, что эквивалент вещества соотвествует числу электронов, участвующих в реакции окисления—восстановления. Например, в

кислой среде восстановление перманганата калия протекает по уравнению

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$M_{экв} = \frac{M}{Э} = \frac{158}{5} = 31\left(\frac{г}{моль - экв}\right)$$

6.1 Перманганотометрия

Перманганатометрия — это метод объемного анализа, в котором в качестве стандартного раствора используется раствор перманганата калия. При действии восстановителей перманганат-ион в кислотной среде переходит в бесцветный катион марганца (2+). Окончание титрования устанавливается по отсутствию розовой окраски перманганат-иона или с помощью индикатора (например, дифениламина).

Будучи сильным окислителем, в кислой среде перманганат калия окисляет многие вещества. Метод перманганатометрии часто применяется при исследовании пищевых продуктов на содержание дубильных веществ, щавелевой кислоты, нитритов. Данным методом можно определить косвенно ионы Ca^{2+}. Ионы Ca^{2+} осаждают в виде щавелевокислого кальция (оксалат кальция), осадок растворяют в серной кислоте, при этом протекает реакция по уравнению:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4.$$

Выделившуюся щавелевую кислоту оттитровывают раствором $KMnO_4$, по объему израсходованного на титрование раствора перманганата рассчитывают количество ионов Ca^{2+}, которое будет эквивалентно количеству ионов $C_2O_4^{2-}$.

Перманганатометрия может быть применена для определения окислителей, которые непосредственно с пермангана-

том калия не взаимодействуют, таких как диоксид марганца, высшие оксиды свинца, хлораты, персульфаты и др. Сущность таких определений состоит в том, что к определяемому объему окислителя приливают точно отмеренный объем восстановителя (например, щавелевой кислоты), взятый в избытке. После окончания реакции остаток восстановителя оттитровывают раствором перманганата калия. По разности находят массу восстановителя, прореагировавшую с окислителем, откуда вычисляют массу окислителя.

Применение перманганатометрии несколько осложняется реакцией, которая может идти в конце титрования в случае недостаточной кислотности раствора и приводит к ошибкам аналитического определения восстановителей:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+.$$

Эта реакция ускоряется в присутствии диоксида марганца. Для подкисления раствора при перманганатометрии обычно используют серную кислоту, так как соляная кислота (хлорид-ионы) и азотная (примеси оксидов азота) могут окисляться перманганатом калия и тем самым искажать результаты титрования.

При хранении раствора $KMnO_4$ идет его постепенное разложение с выделением кислорода и образованием MnO_2, что ведет к изменению концентрации исходного раствора.

Перманганатометрически определяют железо (2+), хром (3+), таллий (1+), вольфрам (V), ванадий (IV), сурьму (III), пероксид водорода, гидразин, органические вещества. Перманганатометрическое титрование применяется для определения очень сильных восстановителей, реагирующих с катионами железа (3+), переводя их в катионы железа (2+), которые оттитровывают перманганатом калия. Метод используется также для косвенных определений, например в феррометрии, суть который заключается в восстановлении

окислителей катионами железа (2+), избыток которого реагирует с перманганатом калия.

Обратным перманганатометрическим титрованием определяют восстановители, медленно реагирующие с $KMnO_4$ — такие как иодиды, цианиды, тиоцианаты и т. п.

6.2 Лабораторные работы метода перманганатометрии

Работа 1
Приготовление стандартного раствора $KMnO_4$

Выполнение работы

Перманганат калия обычно содержит примеси диоксида марганца, поэтому точный раствор его приготовить непосредственно из навески нельзя. Раствор готовят в темной склянке (на свету раствор перманганата калия разлагается) приблизительно нужной концентрации и выдерживают его несколько дней, в течение которых перманганат окисляет органические примеси, содержащиеся в воде, и частично превращается при этом в MnO_2, выпадающий в осадок. В первые дни после приготовления раствора его титр меняется, поэтому титр устанавливают не ранее чем через 8—10 дней. В качестве установочного вещества используют раствор $H_2C_2O_4$. В лабораторной практике пользуются 0,02 или 0,05 н. растворами $KMnO_4$, титрование ведут в кислой среде, поэтому для расчетов берут эквивалентную массу $KMnO_4$ = 31,6 г.

Рассчитаем навеску $KMnO_4$, которую необходимо взять для приготовления 250 мл ~ 0,05 н. $KMnO_4$

$$m = \frac{M_{экв} \cdot N \cdot V}{1\,000} = \frac{31,6 \cdot 0,05 \cdot 250}{1\,000} = 0,395 \text{ г.}$$

Так как часть перманганата калия будет израсходована на окисление органических примесей, попавших в дистиллированную воду из воздуха, навеску следует увеличить приблизительно на 10 %, т. е. взять около 0,43 г. Навеску берут на технохимических весах, растворяют в колбе вместимостью 250 мл и оставляют в темном месте (или переливают в склянку из темного стекла). Через 8 — 10 дней раствор отфильтровывают от выпавшего осадка через стеклянную вату и устанавливают его титр и нормальную концентрацию. Бумажным фильтром пользоваться нельзя, потому что бумага восстанавливает перманганат.

Работа 2

Приготовление 100 мл 0,05 н. раствора щавелевой кислоты

Выполнение работы

Щавелевая кислота в реакции с перманганатом калия является восстановителем и отдает при этом два электрона:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Восстановление щавелевой кислоты проходит по реакции:

$$C_2O_4^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow 2CO_2.$$

Следовательно, молярная масса эквивалента будет равна:

$$M_{экв}\,(H_2C_2O_4 — 2H_2O) = 63,03 \text{ г.}$$

Навеска щавелевой кислоты, необходимая для приготовления 100 мл 0,05 н. раствора, равна:

$$m = \frac{M_{экв} \cdot N \cdot V}{1\,000} = \frac{63,03 \cdot 0,05 \cdot 100}{1\,000} = 0,3151 \text{ г.}$$

На аналитических весах берут навеску щавелевой кислоты, близкую к расчетной, переносят ее в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

Вычисляют титр и нормальную концентрацию приготовленного раствора по массе кислоты.

Работа 3

Установление титра и нормальной концентрации раствора $KMnO_4$

Выполнение работы

Реакция между перманганатом калия и щавелевой кислотой протекает в кислой среде. Для подкисления применяется 2 н. H_2SO_4. Для увеличения скорости реакции раствор нагревают на водяной бане до 60 — 70 °С (доводить до кипения не следует, так как щавелевая кислота разлагается). Реакция аутокаталитическая, т. е. ее скорость возрастает от действия катализатора, который является продуктом реакции. Как только образуется соль Mn^{2+}, скорость реакции заметно увеличивается.

Бюретку ополаскивают раствором перманганата калия и заполняют до нулевого деления, отсчет ведут по верхнему мениску, так как раствор имеет темную окраску. Пипетку ополаскивают раствором щавелевой кислоты и 10 мл ее переносят в колбу для титрования, туда же цилиндром добавляют 8 — 10 мл 2 н. H_2SO_4 и раствор нагревают на водяной бане до 60 — 70 °С. Горячий раствор щавелевой кислоты титруют раствором перманганата калия. Добавляют

каплю раствора перманганата калия, интенсивно перемешивают раствор, добиваясь его обесцвечивания, и только после этого прибавляют следующую. Медленно обесцвечиваются только первые капли. По мере накопления $MnSO_4$ процесс происходит почти мгновенно, так как ионы Mn^{2+} катализируют эту реакцию.

Когда будет достигнута точка эквивалентности, следующая капля стандартного раствора обесцвечиваться не будет и окрасит жидкость в бледно-розовый цвет. Записывают объем раствора в рабочую тетрадь. Титрование выполняют еще дважды. Из трех полученных объемов раствора берут среднее значение для расчетов.

Оформление работы.

Форма запаси (пример).

$V(H_2C_2O_4l)$ = _____ *мл.*

$N(H_2C_2O_4) = 0{,}05$ *н.*

$V'(KMnO_4)$ = _____ *мл.*

$V''(KMnO4)$ = _____ *мл.*

$V(KMnO_4)_{ср.}$ = _____ *мл.*

РАСЧЕТ

$$N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_{4ср}} = V_{H_2C_2O_2} \cdot V_{H_2C_2O_4}$$

$$T = \frac{N_{KMnO4} \cdot M_{экв\,KMnO4}}{1\,000}$$

Работа 4

Определение содержания железа в соли Мора

Выполнение работы:

Раствор соли Мора получают в мерной колбе вместимостью 100 мл, доводят объем его до метки дистиллированной

водой, тщательно перемешивают. Бюретку заполняют раствором $KMnO_4$ до нулевого деления. Пипетку ополаскивают раствором соли Мора и 10 мл его переносят в колбу для титрования, куда прибавляют отмеренные цилиндром 8 — 10 мл 2 н. H_2SO_4. Не нагревая раствора (соли Fe^{2+} при нагревании окисляются), титруют раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания. Титрование повторяют еще дважды и для расчетов используют среднее значение объема.

Оформление работы:

Форма запаси (пример).

V(р-ра соли)= 10 мл

$V'(KMnO_4)$=___мл

$V''(KMnO_4)$=___ мл

$V(KMnO_4)ср.$=___ мл

РАСЧЕТ

$$T_{KMnO_4/Fe} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot M_{экв\,Fe}}{1000}$$

$$m = T_{KMnO_4/Fe} \cdot V_{KMnO_4} \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{пип}}$$

6.3 Метод иодометрии

Метод окислительно-восстановительного титрования, в основе которого лежат реакции:

$$I_2^0 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2I^-$$

$$2I^- - 2\bar{e} \leftrightarrow I_2^0$$

Следовательно, данный метод позволяет определять как окислители, так и восстановители. При этом используются два стандартных раствора: для определения восстановителей — раствор иода (окислитель), для определения окислителей — раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ (восстановитель).

Определение окислителей. Окислители определяют методом замещения, который состоит в том, что к исследуемому раствору добавляют избыток KI в кислой среде. Окислитель выделяет из KI эквивалентное количество иода, который оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$.

Например, реакция с окислителем $K_2Cr_2O_7$ идет по следующей схеме:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Дихромат калия выделяет эквивалентное количество иода. По объему раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование данного количества иода, можно вычислить нормальную концентрацию раствора $K_2Cr_2O_7$, а затем его титр и массу в граммах.

Определение восстановителей. Содержание восстановителей в растворе находят прямым титрованием стандартным раствором иода или косвенным методом. В последнем случае к раствору восстановителя добавляют заведомо избыточный, но определенный объем раствора иода. В реакцию вступает часть иода, эквивалентная количеству восстановителя. Непрореагировавший йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Зная количество добавленного иода и оставшееся после взаимодействия с восстановителем, по разности вычисляют массу восстановителя.

При титровании бесцветных растворов в иодометрии, так же как и в перманганатометрии, можно не использовать индикатор. При титровании окрашенного раствора йода (в зависимости от концентрации окраска меняется от желтой до красно-бурой) тиосульфатом он превращается в бесцветный раствор KI. Поэтому вблизи точки эквивалентности окраска иода исчезает. Если раствор окрашен другими продуктами реакции, то этот переход можно не заметить и необходимо использовать индикатор. В качестве индикатора в иодометрии используется раствор крахмала. Крахмал с иодом образует окрашенное в интенсивно синий цвет адсорбционное соединение. Реакция обладает высокой чувствительностью. Крахмал не следует прибавлять в самом начале титрования, когда концентрация иода в растворе еще велика. Обычно раствор иода титруют тиосульфатом до исчезновения характерной желтой окраски и лишь после этого добавляют 2—3 мл раствора крахмала, при этом появляется синее окрашивание. Титрование продолжают до исчезновения синей окраски. При расчетах учитывают суммарный объем раствора тиосульфата (до и после прибавления крахмала).

Для приготовления раствора крахмала навеску ~ 0,5 г растирают с 50 мл воды, полученную суспензию вливают при перемешивании в колбу с 200 мл кипящей воды и кипятят до получения прозрачного раствора. Охладив раствор до комнатной температуры, его используют в качестве индикатора. Без специальных консервантов раствор быстро портится, поэтому его лучше использовать в свежеприготовленном виде. В качестве консерванта применяют HgI_2 (0,01 г на один литр раствора крахмала).

Иодометрический метод широко используется в пищевых лабораториях для исследования жиров на содержание ненасыщенных жирных кислот.

6.2 Лабораторные работы метода иодометрии

Работа 1
Приготовление стандартного раствора тиосульфата натрия

Выполнение работы

Тиосульфат натрия, или гипосульфит, кристаллизуется с пятью молекулами воды: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. На воздухе он те-

ряет воду, поэтому его состав не всегда отвечает указанной формуле. Точный раствор тиосульфата натрия приготовить непосредственно из навески нельзя, поэтому его готовят приблизительно нужной концентрации, а затем устанавливают титр и нормальную концентрацию по раствору дихромата калия. Рассчитаем навеску $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ для приготовления 250 мл 0,05 н. раствора.

Окисление тиосульфата натрия идет по схеме:

$$2\,S_2O_3^{2-} - 2\bar{e} \leftrightarrow S_4O_6^{2-}.$$

Следовательно, молярная масса эквивалента тиосульфата натрия будет равна его молекулярной массе и навеска соли будет равна

$$m = \frac{M_{экв} \cdot N \cdot V}{1\,000} = \frac{248 \cdot 0{,}05 \cdot 100}{1\,000} = 3{,}1 \text{ г}$$

На технохимических весах взвешивают 3,5 г тиосульфата натрия (избыток в 10 — 15 % берется из-за того, что часть кристаллизационной воды выветривается), помещают в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Переносят в темную склянку и оставляют на 8 — 10 дней. Последнее связано с тем, что раствор, особенно в первые дни после приготовления (под действием CO_2 и кислорода воздуха, а также микроорганизмов) склонен менять титр. По истечении указанного срока титр раствора не изменяется длительное время. Точную концентрацию раствора устанавливают по дихромату калия.

Работа 2
Приготовление раствора $K_2Cr_2O_7$

Выполнение работы

Дихромат калия является установочным веществом, его раствор готовят прямо из навески. Дихромат-анион восстанавливается по схеме:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Следовательно, эквивалент данной соли равен 6, и молярная масса эквивалента составляет 49 г. Навеска дихромата калия, необходимая для приготовления 100 мл 0,05 н. раствора:

$$m = \frac{M_{экв} \cdot N \cdot V}{1\,000} = \frac{49 \cdot 0{,}05 \cdot 100}{1\,000} = 0{,}245.$$

На аналитических весах взвешивают навеску дихромата калия, близкую к рассчитанной, количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Рассчитывают титр и нормальную концентрацию приготовленного раствора.

Работа 3
Установление нормальной концентрации раствора тиосульфата натрия

Нормальную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают по раствору дихромата калия. Титрование ведется методом замещения. Реакция взаимодействия дихромата калия с иодидом калия имеет ряд особенностей:

1) протекает в кислой среде, для подкисления используется 2 н. раствор H_2SO_4;
2) для выделения иода требуется время, поэтому после прибавления раствора йодида калия колбу накрывают часовым стеклом и ставят примерно на 5 минут в темное место;
3) среди продуктов реакции образуется соль $Cr_2(SO_4)_3$ зеленого цвета, чтобы уменьшить интенсивность окраски, перед титрованием в колбу прибавляют 50 мл дистиллированной воды;

4) индикатор — раствор крахмала — добавляется не сразу, а лишь тогда, когда большая часть иода будет оттитрована и раствор примет соломенно-желтый цвет.

Выполнение работы:

Бюретку тщательно вымыть, ополоснуть приготовленным стандартным раствором тиосульфата натрия и заполнить до нулевого деления. Для титрования берется коническая колба на 200 мл. В колбу мензуркой отмеривают 4 — 6 мл 0,2 н. KI и 8—10 мл 2 н. H_2SO_4 (если раствор желтеет, прибавляют 1—2 капли раствора тиосульфата до обесцвечивания). Пипеткой переносят 10 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ в колбу титрования, накрывают ее часовым стеклом и ставят на 5 мин в темное место, для выделения иода. Вынимают колбу, над ней из промывалки обмывают часовое стекло (на нем могут быть кристаллы иода), добавляют мензуркой 50 мл дистиллированной воды и по каплям титруют раствор тиосульфатом до появления соломенно-желтой окраски. Затем в колбу прибавляют 2 — 3 мл крахмала, раствор становится темно-синим. Титрование продолжают до исчезновения синей окраски и появления светло-зеленой.

Объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование, записывают в рабочий журнал. Титрование выполняют еще два раза и рассчитывают средний объем, который используют при вычислениях.

Оформление работы.

Форма записи (пример)

$V(K_2Cr_2O_7) =$ ___ *мл*

$N(K_2Cr_2O_7) = 0{,}05$*н.*

$V'(Na_2S_2O_3) =$ ___ *мл*

$V''(Na_2S_2O_3) =$ ___ *мл*

$V(Na_2S_2O_3)_{ср.} =$ ___ *мл*

РАСЧЕТ

$$N(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_{3ср}) = N(K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)$$

$$T = \frac{N_{NaS_2O_3} \cdot M_{эквNaS_2O_3}}{1\,000}$$

Работа 5
Определение содержания меди в растворе сульфата меди

Определение меди основано на реакциях:

$$2CuSO_4 + 4KI \leftrightarrow 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4.$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Реакция между $CuSO_4$ и KI обратима, для более полного ее протекания слева направо необходим большой избыток раствора KI, что достигается применением более концентрированного раствора KI (0,5 н) по сравнению с тем, который использовался при установлении нормальной концентрации раствора тиосульфата.

Контрольный раствор $CuSO_4$ получают в мерной колбе на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Бюретку заполняют до нулевого деления раствором тиосульфата натрия. Ополаскивают пипетку раствором $CuSO_4$ и переносят 10 мл его в коническую колбу. Мензуркой в колбу отмеривают 8 — 10 мл 0,5 н. KI и подкисляют раствор 2 — 3 мл 2 н. H_2SO_4. Сразу же титруют темно-бурый раствор тиосульфатом, не обращая внимания на выпавший осадок. Когда раствор с осадком станет бледно-желтым, прибавляют 2 — 3 мл раствора крахмала. Титрование продолжают до исчезновения синего окрашивания. Титрование повторяют еще два раза и среднее значение объема

раствора тиосульфата используют для вычислений содержания меди в 100 мл раствора сульфата меди.

Оформление работы:

Форма запаси (пример).

V(р-ра соли)=10 мл

$V'(Na_2S_2O_3)$=___*мл*

$V''(Na_2S_2O_3)$=___ *мл*

$V(Na_2S_2O_3)ср.$=___ *мл*

РАСЧЕТ

$$T\ (Na_2S_2O_3/Cu) = \frac{N_{NaS_2O_3} \cdot M_{эквNaS_2O_3}}{1\,000};$$

$$m = T_{Na_2S_2O_3/Cu} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{пип}};$$

Работа 6

Определение содержания сульфитов

Сульфиты определяют иодометрически способом обратного титрования. К анализируемой пробе добавляют избыток стандартного раствора иода. После того как реакция между иодом и сульфит-ионами пройдет до конца, непрореагировавший иод титруют в присутствии крахмала стандартным раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски раствора. Реакция между иодом и сульфит-ионами протекает сравнительно медленно, особенно в конце титрования, когда концентрация сульфит-ионов становится незначительной.

Выполнение работы

Исследуемый раствор, содержащий ионы SO_3^{2-}, разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Алниквотную часть анализируемого

раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют фиксированный заведомо избыточный объем стандартного раствора иода, колбу накрывают часовым стеклом, содержимое перемешивают, дают постоять 5 — 10 мин в темном месте, пока не завершится реакция. Избыток не вошедшего в реакцию иода титруют стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ до тех пор, пока окраска не станет слабо-желтой, затем титруемый раствор разбавляют дистиллированной водой приблизительно в 2 раза, добавляют индикатор крахмал и заканчивают титрование в тот момент, когда от одной капли титранта обесцветится синяя окраска раствора.

Расчет: Расчет ведут по формулам § 3. раздел 2, гл. 2,

Работа 7

Определение формальдегида

Формальдегид определяют иодометрическим способом обратного титрования. К анализируемой пробе в щелочной среде добавляют избыток стандартного раствора иода, при этом протекает реакция диспропорционирования иода. Образующийся гипоиодит (IO^-), обладая более высоким окислительным потенциалом, чем I_2, окисляет формальдегид до муравьиной кислоты, которая в щелочной среде образует формиат. При подкислении раствора непрореагировавщий гипоиодит разрушается и образуется иод, который титруют стандартным раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Выполнение работы.

В мерную колбу с анализируемым раствором формальдегида добавляют 5 мл 2 н. раствора KOH, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Ални-квотную часть раствора переносят пипеткой в коническую колбу для

титрования, добавляют фиксированный заведомо избыточный объем стандартного раствора иода и 20 мл 2 н раствора КОН. Цвет раствора должен быть бледно-желтым. Буро-коричневая окраска раствора указывает на то, что реакция диспропорционирования иода прошла не полностью. В этом случае надо добавить еще несколько миллилитров 2 н. раствора КОН.

Колбу накрывают часовым стеклом, содержимое перемешивают, дают постоять 5 — 10 мин в темном месте для полного завершения окисления формальдегида гипоиодитом. Затем щелочной раствор нейтрализуют, добавив 2 н раствора H_2SO_4, избегая ее избытка (объем н. раствора H_2SO_4 должен примерно соответствовать объему 2 н раствора КОН, прибавленному в коническую колбу для титрования). Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Расчет: Расчет ведут по формулам § 3, разд. 2, гл. 2.

Работа 8

Определение аскорбиновой кислоты

Аскорбиновую кислоту определяют иодиметрически прямым титрованием стандартным раствором иода в кислой среде.

Выполнение работы.

Навеску (0,1 — 0,2 г) аскорбиновой кислоты, взвешенную на аналитических весах, переносят в коническую колбу для титровании, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 10 мл 6 н раствора H_2SO_4, 2 — 3 мл индикатора крахмала и тщательно перемешивают. Титруют стандартным раствором иода до появления синей окраски раствора. Параллельно проводят определение не менее трех проб.

Расчет: Расчет ведут по формулам гл.2, раздел 2, § 3.

Работа 9

Определение мышьяка (III)

Определение соединений мышьяка (III) иодометрическим методом основано на прямом титровании арсенитов стандартным раствором иода.

$$AsO^{2-} + I_2 + 2H_2O \leftrightarrow HAsO_4^- + 2I^- + 3H^+$$

Реакция обратима. Как видно из реакции, на состояние равновесия оказывает большое влияние концентрация ионов водорода. При титровании мышьяковистой кислоты иодом величина pH раствора должна быть больше 5, но не более 7 — 8. Если $pH < 5$, то протекает обратная реакция; если $pH > 8$, то наступает реакция диспропорционирования иода. Выделяющуюся при реакции кислоту нейтрализуют бикарбонатом натрия (pH = 8). При нейтрализации $NaHCO_3$ устанавливается pH, равной 6 — 7, вследствие буферного действия смеси ($NaHCO_3 + H_2CO_3$).

Выполнение работы

Навеску определяемого вещества (As_2O_3, например) рассчитывают для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора. Рассчитанную навеску переносят в мерную колбу и растворяют в концентрированном растворе едкой щелочи, взятом в полуторном количестве против рассчитанного. Большой избыток щелочи нежелателен. По окончании растворения As_2O_3 раствор разбавляют до примерно четверти емкости колбы и нейтрализуют 2 н. раствором серной кислоты с индикатором фенолфталеин. Затем прибавляют к нейтральному раствору двойное количество по сравнению с рассчитанным количеством бикарбоната натрия, т. е. 16 — 20 г/л. Нагревать раствор нельзя. Если после растворения бикарбоната раствор окажется окрашенным, то его обесцвечивают, прибавляя по

каплям разбавленную серную кислоту. Если для анализа дан готовый раствор натриевой соли мышьяковистой кислоты, то сначала приливают 2 н раствор серной кислоты для нейтрализации свободной щелочи, всегда сопутствующей натриевым солям мышьяковистой кислоты, а затем бикарбонат натрия до pH, равного 6 — 7. Приготовленный раствор разбавляют водой и доводят объем раствора до метки, титруют стандартным 0,1 н. раствором иода. Для титрования отбирают пипеткой Мора 25 мл анализируемого раствора, прибавляют индикатор — крахмал и титруют иодом. Следует иметь в виду, что под конец титрования, когда концентрация арсенита понизится, реакция окисления—восстановления между иодом и арсенитом замедляется. Поэтому синее окрашивание крахмала появляется преждевременно. Но если дать раствору постоять некоторое время, то синяя окраска исчезает. Когда появляется неисчезающее синее окрашивание, титрование считают законченным и приступают к расчету результатов анализа.

Расчет: Расчет ведут по формулам § 3, разд. 2, гл. 2.

Контрольные вопросы и задачи

1. Каким требованиям должны отвечать реакции окисления—восстановления, чтобы их можно было использовать в количественном анализе?
2. Почему нельзя приготовить точный раствор $KMnO_4$ прямо из навески?
3. По какому веществу устанавливают титр и нормальную концентрацию раствора перманганата калия?
4. Какие вещества можно определять перманганатометрическим методом?

5. Из навески технической $H_2C_2O_4^{2-} \cdot H_2O$ массой 1,7 г приготовили раствор объемом 200 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходован раствор $KMnO_4$ объемом 16,20 мл с титром по железу 0,005800 г/мл. Вычислите содержание (в %) щавелевой кислоты в образце.
   Ответ: 62,35%.
6. Какие реакции лежат в основе метода иодометрии?
7. Чему равна эквивалентная масса тиосульфата натрия в реакции взаимодействия его с иодом?
8. Что такое титрование методом замещения?
9. Каковы особенности течения реакции между тиосульфатом натрия и дихроматом калия?
10. К 0,05 н. раствору $K_2Cr_2O_7$ объемом 10 мл добавлены серная кислота и иодид калия. На титрование выделившегося иода израсходован раствор тиосульфата натрия объемом 12,50 мл. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора тиосульфата натрия.
    Ответ: 0,040000 экв/л.
11. На титрование раствора $CuSO_4$ объемом 25,00 мл израсходован 0,05 н. раствор тиосульфата натрия объемом 18,60 мл. Вычислите двумя способами содержание меди (г) в 100 мл этого раствора.
    Ответ: 0,2363 г.

§ 7. Осадительное титрование

Метод объединяет титриметрические определения, основанные на реакциях образования осадков малорастворимых соединений. Но, в отличие от гравиметрического метода, обработку осадка здесь не производят, массу исследуемого ве-

щества определяют по объему реактива, израсходованному на реакцию осаждения. В этих целях пригодны только некоторые реакции, удовлетворяющие определенным условиям:

1. Реакция должна протекать строго по уравнению и без побочных процессов.
2. Образующийся осадок должен быть практически нерастворимым и выпадать достаточно быстро, без образования пересыщенных растворов.
3. Должна четко определяться точка эквивалентности.
4. Явления адсорбции (соосаждения) должны быть выражены при титровании настолько слабо, чтобы результат определения не искажался.

Наименования отдельных методов осаждения происходят от названий применяемых растворов. Метод, использующий раствор нитрата серебра, называют аргентометрией. Этим методом определяют содержание ионов Cl^- и Br^- в нейтральных или слабощелочных средах. Тиоцианатометрия основана на применении раствора тиоцианата аммония NH_4SCN (или калия KSCN) и служит для определения следов Cl^- и Br^-, но уже в сильнощелочных и кислых растворах. Используют ее и для определения содержания серебра в рудах или сплавах. Дорогостоящий аргентометрический метод определения галогенов постепенно вытесняется меркурометрическим. В последнем используют раствор нитрата ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$.

Аргентометрическое титрование. Метод основан на реакции осаждения ионов Cl^- и Br^- катионами серебра с образованием малорастворимых галогенидов:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow; \; Br^- + Ag^+ = AgBr\downarrow.$$

При этом в качестве рабочего (стандартного) используют раствор нитрата серебра. Если же анализируют вещество на содержание серебра, то в качестве рабочего используют рас-

твор хлорида натрия (или калия). Для понимания метода аргентометрии большое значение имеют кривые титрования.

Интервал скачка при аргентометрическом титровании зависит от концентрации растворов и от значения произведения растворимости осадка. Чем меньше величина ПР получающегося в результате титрования соединения, тем шире интервал скачка на кривой титрования и тем легче фиксировать конечную точку титрования с помощью индикатора. В этом методе точку эквивалентности устанавливают:

- без индикатора, зафиксировав прекращение образования осадка от добавления новой порции стандартного раствора;
- с индикатором, который в точке эквивалентности дает окрашенное соединение от добавления одной лишней капли $AgNO_3$;
- можно в качестве индикатора использовать красители, которые в момент окончания реакции адсорбируются осадком и изменяют его цвет, и т. п.

В зависимости от того, каким путем устанавливают точку эквивалентности, различают несколько способов выполнения аргентометрического метода.

Метод Мора. Сущность данного метода состоит в прямом титровании жидкости раствором нитрата серебра с индикатором хроматом калия до побурения белого осадка. Индикатор метода Мора — раствор K_2CrO_4 дает с нитратом серебра красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4, но растворимость осадка ($0{,}65 \cdot 10^{-4}$ г/л) гораздо больше растворимости хлорида серебра ($1{,}25 \cdot 10^{-5}$ г/л). Поэтому при титровании раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия красный осадок хромата серебра появляется лишь после добавления избытка ионов Ag^+, когда все хлорид-ионы уже осаждены. При этом всегда к анализируемой жидкости приливают раствор нитрата серебра, а не наоборот. Возможности применения аргентометрии довольно ограничены. Ее использу-

9. Зак. 1011

ют только при титровании нейтральных или слабощелочных растворов (pH от 7 до 10). В кислой среде осадок хромата серебра растворяется. В сильнощелочных растворах нитрат серебра разлагается с выделением нерастворимого оксида Ag_2O. Метод непригоден для анализа растворов, содержащих ион NH^+, так как при этом образуется с катионом Ag^+ аммиачный комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$. Анализируемый раствор не должен содержать Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Вк$^{2+}$ и некоторых других ионов, дающих осадки с хроматом калия. Метод Мора также непригоден для определения иодид- и тиоцианат-ионов.

Тем не менее аргентометрия удобна при анализе бесцветных растворов, содержащих Cl^- и Br^- ионы. Растворы, содержащие Ag^+, не выливают в раковину, а собирают в специальную склянку, так как серебро из них регенерируют.

Метод Фольгарда. Метод основан на титровании раствора ионов Ag^+ раствором KSCN в присутствии ионов Fe(III):

$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN\downarrow;$$

$$Fe^{3+} + nSCN^- = Fe(SCN)_n^{(3-n)+}.$$

После оттитровывания ионов Ag избыток титранта дает с ионами Fe^{3+} красный комплекс. Обычно создают концентрацию Fe^{3+} около 0,01 М. Титрование проводят в кислой среде.

Для определения анионов этим методом (Cl^-, Br^-, CN^-, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, S^{2-}, PO_4^{3-}) используют обратное титрование. К раствору титруемого иона добавляют избыток стандартного раствора нитрата серебра. После образования осадка оттитровывают избыток стандартным раствором KSCN в присутствии раствора хлорида железа (Ш). При образовании осадков, менее растворимых, чем AgSCN, возможно непосредственное титрование избытка Ag^+ над осадком, но при определении Cl^- более растворимый AgCl может частично перейти в AgSCN, поэтому необходимо отделить его (фильтрованием или добав-

лением тяжелого органического растворителя, покрывающего осадок и предохраняющего его от контакта с раствором).

Метод Фаянса (титрование с адсорбционными индикаторами). В процессе титрования поверхность осадка имеет некоторый заряд. Например, при титровании галогенид-ионов раствором нитрата серебра осадок AgCl до точки эквивалентности заряжен отрицательно вследствие адсорбции собственных Cl^--ионов. После точки эквивалентности осадок перезаряжается и становится положительно заряженным из-за адсорбции Ag^+-ионов. Если в растворе присутствуют ионы красителя, имеющие определенный заряд, то они могут служить противоионами и придавать осадку окраску. Например, флуоресцеин — слабая органическая кислота желто-зеленого цвета, диссоциирует с образованием аниона, который адсорбируется на положительно заряженном осадке AgCl после точки эквивалентности. При адсорбции окраска красителя изменяется на розовую (возможно, из-за образования малорастворимого комплекса с ионами серебра).

При титровании с адсорбционными индикаторами очень важно значение pH, поскольку должна доминировать ионная форма индикатора. Поэтому при титровании в более кислой среде следует использовать краситель с более сильными кислотными свойствами, например дихлорфлуоресцеин вместо флуоресцеина.

Необходимым условием применения адсорбционного индикатора является его способность служить противоионом, но не вытеснять первично адсорбированный ион осадка. Однозарядные анионы замещают друг друга на поверхности галогенида серебра в порядке, коррелирующем с поляризуемостью или с нуклеофильной способностью анионов (соблазнительно усмотреть связь с растворимостью солей серебра, но ее нет). При pH = 7 порядок замещения таков: I^-, $CN^- > SCN^- > Br^- >$ анион эозина $> Cl^-$, анион дихлорфлу-

оресцеина > CH_3COO^- > анион флуоресцеина > NO_3^- ,ClO_4^-. Таким образом, при pH = 7 анион будет служить индикатором, если он стоит в этом ряду правее титруемого иона. При титровании следует избегать больших концентраций электролита, поскольку он может конкурировать с красителем.

Методом Фаянса определяют соли алкалоидов, соли азотосодержащих оснований (димедрол, новокаин, папаверин, дикаин, пилокарпил, эфедрин).

Метод Гей-Люссака. Это самый старый метод, основанный на визуальном наблюдении просветления раствора в точке эквивалентности или равного помутнения при добавлении капли титранта и титруемого вещества к капле раствора вблизи точки эквивалентности (до и после нее). Метод имеет историческое значение, хотя он отличается высокой точностью, и с его помощью были определены атомные массы галогенов.

Метод Кольтгофа. Данный метод применяют для определения йодидов.

К раствору йодида калия прибавляют 20 — 30 капель воды, 1 каплю 0,1 М растворайодата калия KIO_3, 2 мл свежеприготовленного раствора крахмала и покаплям разведенную серную кислоту до появления синего окрашивания жидкости. Далее титруют раствором нитрата серебра до исчезновения синего окрашивания. В точке эквивалентности из раствора исчезают йодид ионы и синее окрашивание исчезает. Этим методом можно определять йодиды в присутствии хлоридов и бромидов. Хлориды не мешают определению йодидов. А если присутствуют бромиды, то необходимо до прибавления серной кислоты прилить к реакционной смеси 5 мл 10 %-ного раствора карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$.

§ 8. Лабораторные работы осадительного титрования

Первичными стандартами для стандартизации раствора нитрата серебра служат хлориды натрия или калия. Готовят стандартный раствор хлорида натрия и приблизительно 0,02 н. раствор нитрата серебра, стандартизируют второй раствор по первому.

Работа 1

Приготовление стандартного раствора хлорида натрия.

Выполнение работы:

Раствор хлорида натрия (или хлорида калия) приготовляют из химически чистой соли. Эквивалентная масса хлорида натрия равна его молярной массе (58,45 г/моль). Теоретически для приготовления 0,1 л 0,02 н. раствора требуется:

$$m = \frac{M_{экв} \cdot N \cdot V}{1\,000} = \frac{58{,}45 \cdot 0{,}02 \cdot 100}{1\,000} = 0{,}1169 \text{ г NaCl}$$

Взвесьте на аналитических весах навеску приблизительно 0,12 г хлорида натрия, перенесите ее в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворите, доведите объем водой до метки, хорошо перемешайте.

Расчет:

Вычислите титр и нормальную концентрацию исходного раствора хлорида натрия.

Работа 2

Приготовление раствора нитрата серебра.

Выполнение работы:

Нитрат серебра является дефицитным реактивом, и обычно растворы его имеют концентрацию не выше 0,05 н. Для данной работы вполне пригоден 0,02 н. раствор. При аргентометрическом титровании эквивалентная масса $AgNO_3$ равна молярной массе, т. е. 169,9 г/моль. Поэтому для приготовления 0,1 л 0,02 н. раствора необходимо

$$m = \frac{M_{экв} \cdot N \cdot V}{1\,000} = \frac{169{,}9 \cdot 0{,}02 \cdot 100}{1\,000} = 0{,}3398\ г\ AgNO_3$$

Однако брать точно такую навеску не имеет смысла, так как продажный нитрат серебра всегда содержит примеси. Отвесьте на технохимических весах приблизительно 0,34 — 0,35 г нитрата серебра; перенесите навеску в мерную колбу вместимостью 100 мл, раствора в небольшом количестве воды и доведите объем водой. Хранить раствор в колбе, обернув ее черной бумагой или перелить в склянку темного стекла.

Работа 3

Стандартизация раствора нитрата серебра по хлориду натрия

Тщательно вымытую бюретку промойте раствором нитрата серебра и подготовьте ее к титрованию. Пипетку ополосните раствором хлорида натрия и перенесите 10,00 мл раствора в коническую колбу. Прилейте 2 капли насыщенного раствора хромата калия и осторожно, по каплям, титруйте раствором нитрата серебра при перемешивании. Добейтесь, чтобы переход желтой окраски смеси в красноватую произошел от одной из-

быточной капли нитрата серебра. Повторив титрование 2 — 3 раза возьмите среднее из сходящихся отсчетов и вычислите нормальную концентрацию раствора и титр нитрата серебра.

Оформление работы:

Форма запаси (пример).

V(NaCl) =___ мл

N(NaCl) = ___ н.

V'(AgNO$_3$) = ___ мл

V''(AgNO$_3$) = ___ мл

V(AgNO$_3$)ср. = ___ мл

РАСЧЕТ

$$N\,(NaCl) \cdot V\,(NaCl) = N\,(AgNO_3) \cdot V\,(AgNO_3)_{ср}$$

$$T = \frac{N_{AgNO_3} \cdot M_{эквAgNO_3}}{1\,000}$$

Работа 4

Определение содержания хлора в образце по Фольгарду

Галогены по Фольгарду определяют обратным титрованием остатка нитрата серебра раствором NH_4SCN. Однако точное титрование возможно здесь лишь при условии, что будут приняты меры, предотвращающие (или замедляющие) реакцию между хлоридом серебра и избытком тиоцианата железа:

$$3AgCl + Fe\,(SCN)_3 = 3AgSCN\downarrow + FeCl_3,$$

при которой появляющаяся сначала окраска постепенно исчезает. Лучше всего отфильтровать осадок AgCl перед титрованием избытка нитрата серебра раствором NH_4SCN. Но иногда вместо этого к раствору добавляют какую-нибудь органическую жидкость, не смешивают с водой и как бы изолирующую осадок AgCl от избытка нитрата.

Выполнение работы

Получите от лаборанта навеску вещества, содержащего хлорид натрия. Навеску вещества растворите в мерной колбе вместимостью 100 мл и доведите объем раствора водой до метки (концентрация хлорида в растворе должна быть не более 0,05 н.).

Перенесите пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу, добавьте 3 мл 6 н. азотной кислоты и прилейте из бюретки заведомый избыток раствора $AgNO_3$, например 18,00 мл. Затем осадок хлорида серебра отфильтруйте. Оттитруйте остаток нитрата серебра раствором NH_4SCN. Повторив определение 2 — 3 раза, возьмите среднее. Если осадок хлорида серебра отфильтровали, то его следует промыть и присоединить промывные воды к фильтрату.

Оформление работы:

Форма запаси (пример).

m (образца) = ___ г

V(р-ра соли) = 10 мл

$V(AgNO_3)$ нач =___ мл

$V'(NH_4SCN)$ =___ мл

$V''(NH_4SCN)$ =___ мл

$V(NH_4SCN)$ ср.=___ мл

РАСЧЕТ

1. Объем нитрата серебра, прореагировавший с роданидом аммония

$$N_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3/NH_4SCN} = $$
$$= N_{NH_4SCN} \cdot V_{NH_4SCN}$$

2. Объем нитрата серебра, прореагировавший с хлоридом натрия

$$V_{AgNO_3/NaCl} = V_{AgNO_3 нач} - V_{AgNO_3/NH_4SCN}$$

3. Титр нитрата серебра по хлору:

$$T_{(AgNO_3/Cl)} = \frac{N_{AgNO_3/Cl} \cdot M_{эквCl}}{1\ 000}$$

4. Масса хлорид-ионов:

$$m_{Cl} = T_{AgNO_3/Cl}\ V_{AgNO_3/NaCl} \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{пип}}$$

5. Массововая доля содержания хлора в образце

$$\omega_{Cl} = \frac{m_{Cl}}{m_{образца}}$$

Работа 5

Определение содержания NaCl в растворе (метод Мора).

Выполненение работы

Получив от преподавателя раствор хлорида натрия в мерной колбе вместимостью 100 мл, доводят объем его до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и хорошо перемешивают. Поступают так же, как при установлении нормальной концентрации и титра раствора $AgNO_3^-$ (работа 3). Титрование повторяют трижды и для вычислений берут среднее значение объема раствора $AgNO_3$.

Оформление работы

Форма записи (пример)

$V_{пип}$ = ___ мл

$V_{колбы}$ = ___ мл

$N(AgNO_3l)$ = 0,05н.

$V'(AgNO_3)$ = ___мл

$V''(AgNO_3)$ = ___ мл

$V(AgNO_3)$ср. = ___ мл

РАСЧЕТ

$$T_{AgNO_3/NaCl} = \frac{N_{AgNO_3} \cdot M_{эквNaCl_3}}{1\,000};$$

$$m_{NaCl} = T_{AgNO_3/NaCl} \cdot V_{AgNO_3} \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{пип}}$$

§ 9. Комплексонометрия

Комплексонометрия (трилонометрия) — титриметрический метод, основанный на реакциях образования комплексных соединений ионов металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой и другими аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Большинство ионов металлов взаимодействуют с комплексонами практически мгновенно с образованием растворимых в воде малодиссоциированных соединений постоянного состава. Метод позволяет определять практически все катионы и многие анионы. Комплексонометрия является составной частью комплексиметрии (хелатометрии).

К простейшим комплексонам относятся производные аминокарбоновых кислот: комплексон I, II и III. Нитрилотриуксусная кислота $N(CH_2COOH)_3$ — комплексон I. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) — комплексон II: белый мелкокристаллический порошок, малорастворим в воде, нерастворим в большинстве органических растворителей, растворим в щелочах. ЭДТУ — четырехосновная кислота, важнейший представитель комплексонов, образующих прочные внутрикомплексные соединения (хелаты) с ионами металлов. Получают ЭДТУ конденсацией этилендиамина с монохлоруксусной кислотой.

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III, трилон Б, хелатон III) — белый кристаллический порошок, растворимый в воде и щелочах; pH водного раствора около 6. Образует очень устойчивые комплексные соединения с большинством катионов. Одна молекула ком-

а) ЭДТА

б) комплексное соединение ЭДТУ с металлом

плексона III реагирует только с одним ионом металла (независимо от степени окисления), так как 2 иона трилона Б замещаются на металл любой степени окисления. Например:

$$Me^{2+} + Na_2[H_2Тр.Б] = Na_2[MeТр.Б] + 2H^+ + 2Na^+.$$

Для большинства комплексонометрических титрований применяют комплексон III, образующий устойчивые комплексные соединения со многими катионами. Перспективны также транс-1,2-диаминциклогексантетрауксусная и диэтилентриаминпентауксусная кислоты, образующие еще более устойчивые комплексы, чем комплексон III.

Точку эквивалентности устанавливают с помощью индикаторов. Некоторые индикаторы не устойчивы при хранении, поэтому применяют свежеприготовленные растворы или сухие индикаторные смеси. Наиболее часто используют индикаторы: кислотный хром темно-синий, эриохром черный или хромоген, мурексид. Данные индикаторы также дают комплексные соединения с этими же ионами металлов, но менее прочные и характерно окрашенные. При титрова-

нии бесцветным раствором комплексона раствора определяемого вещества, в который внесен металл-индикатор, происходит своеобразная реакция «вытеснения»:

(Индикатор+определяемый ион) +комплексон =
неустойчивое комплексное соединение

= (комплексон+определяемый ион)+ индикатор.
устойчивое комплексное соединение

В результате такой реакции в точке эквивалентности происходит резкое изменение окраски, так как сам индикатор и его комплексное соединение с определяемым ионом, как правило, окрашены различно.

Комплексиметрический метод используется в медицине для диагностики раковых заболеваний (в крови нет цинка), для определения жесткости воды. Жесткость воды определяет присутствие в ней растворимых солей кальция и магния. Жесткая вода обладает рядом отрицательных свойств: дает осадки в виде накипи в котлах, снижает моющую способность мыл, ухудшает развариваемость отдельных продуктов и т. п. Различают временную, устранимую, или карбонатную жесткость обусловленную присутствием бикарбонатов $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$, и постоянную, или неустранимую, жесткость, связанную с содержанием хлоридов и сульфатов кальция и магния. Сумма временной и постоянной жесткости определяет ее общую жесткость.

Жесткость воды определяют по содержанию в ней солей кальция и магния и выражают числом миллиэквивалентов их в 1 л воды (1 мэкв = 1/1 000 экв). Мягкая вода содержит доли миллиэквивалента, а жесткая — десятки миллиэквивалентов указанных солей. Для проведения многих технологических процессов требуется мягкая вода, поэтому необходимо определять жесткость воды. Это определение можно сделать методом нейтрализации, например

титрованием 100 мл воды 0,1 н. HCl, используя в качестве индикатора метиловый оранжевый. В последнее время для определения жесткости воды стали использовать комплексиметрический метод, так как он обладает высокой чувствительностью, требует небольших затрат времени и дает хорошие результаты.

Определение основано на титровании определенного объема воды раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного. Комплексные соединения ЭДТА с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} бесцветны и обладают высокой устойчивостью в щелочной среде при pH = 10. Реакция среды поддерживается аммиачным буферным раствором, который добавляют к воде перед ее титрованием. Эриохром черный образует с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} окрашенные в красный цвет неустойчивые комплексные соединения.

В точке эквивалентности происходит очень эффективный переход окраски из красной в сине-голубую.

§ 10. Лабораторные работы комплексометрического титрования

Работа 1
Приготовление стандартного раствора комплексона III

Комплексон III (трилон Б) не отвечает требованиям, предъявляемым к исходному веществу. Стандартный раствор готовят из приблизительной навески.

Выполнение работы

Рассчитайте массу навески комплексона III, необходимую для приготовления раствора с концентрацией 0,05 н, V = 0,2 л.:

$$m = \frac{M_{экв} \cdot N \cdot V}{1000}.$$

Массу навески взвесьте на технических весах, растворите в дистиллированной воде. Объем воды отмерьте измерительным стаканом.

Работа 2

Приготовление аммиачного буферного раствора и индикатора

Установление титра раствора ЭДТА, трилона Б и комплексиметрические титрования ведут в аммиачной среде при pH = 10, которое в течение всего определения поддерживается при помощи аммиачного буферного раствора. Строгое соблюдение среды реакции связано с тем, что образование комплексного соединения между комплексоном III и катионом металла сопровождается накоплением ионов водорода, которые уменьшают устойчивость комплекса. Оптимальные условия существования комплекса при pH = 10.

Выполнение работы

Приготовление аммиачного буферного раствора. В мерную колбу вместимостью 1 л вносят 67,5 г NH_4Cl, приливают около 200 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают до полного растворения соли. Затем добавляют 570 мл концентрированного раствора NH_4OH, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор будет иметь pH = 10.

Приготовление индикатора эриохрома черного Т. Растворы этого красителя неустойчивы при хранении, поэтому индикатор употребляется в сухом виде. Для этого его смешивают с каким-либо нейтральным наполнителем KCl или NaCl в соотношении 1:100, тщательно растирают в ступке до состояния пудры и хранят в склянке с притертой пробкой. Для одного титрования берут 20—30 мг сухой смеси.

Работа 3

Установление точной концентрации стандартного раствора трилона Б

Устанавливают по стандартному раствору вещества сульфата магния $MgSO_4$ с молярной концентрацией 0,05 н.

Выполнение работы:

Возьмите аликвоту сульфата магния, равную 10 мл, перенесите в колбу для титрования, примерно вдвое разбавьте водой, добавьте 5 мл аммиачной буферной смеси, 7 — 8 капель индикатора хромогена синего, титровать стандартным раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю. Повторив титрование 2 — 3 раза, возьмите среднее из сходящихся отсчетов и вычислите нормальную концентрацию раствора трилона Б.

Оформление работы

Форма записи (пример)

$V(MgSO_4)$ = ___ мл;

$N(MgSO_4)$ = 0,05 н.;

V'(трилона Б) = ___ мл;

V"(трилона Б) = ___ мл;

V(трилона Б)ср. = ___ мл;

РАСЧЕТ

$$N(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4) = N(\text{трилона Б}) \cdot V(\text{трилона Б})_{ср}.$$

Работа 4

Определение общей жесткости воды

В коническую колбу вместимостью 200 — 250 мл переносят 50,0 мл водопроводной воды, добавляют отмеренные цилиндром *5,0 мл аммиачного буферного раствора,* тща-

тельно перемешивают и вносят на кончике шпателя сухую индикаторную смесь. После полного растворения индикаторной смеси раствор окрашивается в красный цвет. К полученному красному раствору по каплям из бюретки добавляют раствор трилона Б до перехода окраски в сине-голубую. Титрование повторяют трижды и берут для вычислений среднее значение объема раствора трилона Б.

Контрольные вопросы и задачи

1. На чем основан метод осаждения?
2. К каким методам (гравиметрическому или объемному) следует отнести метод осаждения и почему?
3. Каким требованиям должна удовлетворять реакция осаждения, чтобы ее можно было использовать для количественных определений?
4. Что такое аргентометрия?
5. В чем состоит способ Мора?
6. Почему определение хлоридов способом Мора рекомендуется производить в нейтральной среде? Что произойдет, если среда будет аммиачной?
7. Как рассчитать содержание (г) поваренной соли в заданном объеме раствора?
8. Сколько граммов хлорида натрия содержится в растворе объемом 250 мл, если на титрование 10,00 мл его израсходовано 12,50 мл 0,05 н. $AgNO_3$?

   Ответ: 0,8725 г.
9. На чем основан метод комплексиметрии?

10. Какое соединение в комплексиметрии обозначают через ЭДТА?
11. Что такое металлиндикаторы? На чем основано их применение?
12. Что такое общая жесткость воды? В каких единицах она измеряется?
13. В чем сущность комплексиметрического метода определения общей жесткости воды?
14. Чему равна общая жесткость воды, если на титрование 100,00 мл ее израсходовано 25,20 мл 0,1022 н. раствора трилона Б?

    Ответ: 25,75 мэкв/л.

Глава 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Рассмотренные методы количественного анализа (гравиметрический и объемный) относят к химическим методам, так как они основаны на химических свойствах веществ, на их специфических особенностях вступать в те или иные реакции.

Физико-химические методы основаны на связи между составом исследуемого вещества (или готового продукта) и каким-либо физико-химическим свойством. Количественное определение физико-химическим методом состоит из следующих этапов: 1) приготовление стандартных растворов разных концентраций; 2) количественная оценка (при помощи специального прибора) какого-либо физико-химического свойства для всех приготовленных растворов; 3) построение калибровочного графика в координатах состав — свойство. Обычно на оси абсцисс откладывают концентрацию вещества, а на оси ординат — значение измеряемого свойства; 4) определение количественных характеристик свойства при

помощи прибора; 5) определение по калибровочному графику концентрации исследуемого вещества.

В зависимости от того, какое свойство определяют, все физико-химические методы подразделяются на оптические, электрохимические, хроматографические и т. п. В оптических методах используется зависимость между составом исследуемого вещества (или материала) и каким-либо оптическим свойством: светопоглощением (колориметрия и др.); светорассеянием (нефелометрия); преломлением света (рефрактометрия); вращением плоскости поляризации (поляриметрия) и т. д. В электрохимических методах пользуются измерениями электрической проводимости (кондуктометрия), равновесных электродных потенциалов (потенциометрия), количества электричества, затраченного на электролитическое выделение вещества (электрогравиметрический анализ) и др. Хроматографические методы анализа основаны на различиях в адсорбционной способности веществ, а также на распределении их между двумя фазами. Преимуществами физико-химических свойств по сравнению с химическими является бысторта исполнения, высокая чувствительность, избирательность, возможность проводить анализы непрерывно.

§ 1. Оптические методы анализа

Суть метода основывается на взаимодействии вещества со средой, а в качестве среды имеют электромагнитные волны оптического диапазона. В результате взаимодействия происходит изменение свойств веществ, вступивших в реакцию.

Применяются два общих способа измерения:

1) на глаз,

2) инструментальный метод.

При взаимодействии вещества с электромагнитными волнами можно зафиксировать следующие изменения:

- угол преломления, который обусловлен поляризацией молекул вещества;
- поглощение света веществом;
- электрическая проводимость, которая может меняться, и т. д.

Для оптических методов анализа присущи такие характеристики, как коэффициент преломления, оптическая плотность и т. д. В зависимости от того, какая *характеристика* положена в основу метода, различают следующие методы.

1. Поглощение света веществом, поглощать свет могут молекулы и ионы:

- *колориметрия;*
- фотоколориметрия;
- спектрофотометрия (использует весь диапазон) — получают спектр вещества.

2. Поглощение атомами вещества — атомноабсорбционный метод.

3. Излучение веществ, находящихся в состоянии плазмы (высокая t):

- эмиссионный метод;
- флюорометрия;
- люминесцентный метод.

4. Излучение отдельных атомов, когда вещество переходит в состояние плазмы (800—5 000 °С).

- эмиссионный спектральный анализ;
- плазменная фотометрия.

Все оптические методы используют специальные приборы:

- источник излучения;
- фокусирующее устройство;
- селектор (преобразователь).

- кювета с изучаемым веществом;
- детектор излучения (глаз, фотоэлемент, фотоэлектронный умножитель);
- блок усиления сигнала;
- регистрирующий или показывающий прибор (самописец).

Важной *характеристикой* любого метода является предел чувствительности, или предел обнаружения вещества в граммах. С помощью вышеперечисленных методов анализа можно обнаружить следующее количество вещества:

- при фотометрии — $1 \cdot 10^{-6}$ г;
- при флюорометрии — $1 \cdot 10^{-10}$ г;
- при полярографии — $1 \cdot 10^{-8}$ г;
- при эмиссионном спектральном анализе — $1 \cdot 10^{-10}$ г.

1.1 Фотометрический анализ. Фотоколориметрия

Совокупность методов молекулярно-абсорбционного спектрального анализа, основанных на избирательном *поглощении электромагнагнитного излучения в видимой*, ИК и УФ областях молекулами определяемого компонента или его соединений с подходящим реагентом. Фотометрический анализ включает визуальную фотометрию (колориметрию), спектрофотометрию и фотоколориметрию.

Колориметрическим (от английского *colour* — цвет) называется метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменения потоков видимого света при их прохождении через исследуемый раствор и раствор сравнения. Определяемый компонент при помощи химико-аналитической реакции переводится в окрашенное соединение, после чего измеряется интенсивность окраски получен-

ного раствора. При измерении интенсивности окраски проб с помощью прибора фотоколориметра метод называется фотоколориметрическим. Соответственно, при измерении интенсивности окраски визуальным способом (например, оценивая интенсивность окраски сравнительно с каким-либо образцом) метод называется визуально-колориметрическим.

Фотометрический анализ основан на сравнении интенсивности двух световых потоков, прошедших через стандартный и иссследуемый растворы. Если через сосуд, заполненный раствором, пропустить поток белого света с интенсивностью I^o, то из сосуда выйдет поток с интенсивностью I, которая будет меньше первоначальной. Ослабление интенсивности светового потока связано с его отражением и рассеянием, но в основном определяется поглощением (абсорбцией). Если работать с одним и тем же объемом раствора, то ослабление интенсивности светового потока в основном определяется абсорбцией света растворенным веществом. Белый свет состоит из семи световых лучей, обладающих разными длинами волн. Лучи разных длин волн поглощаются неодинаково. Тот цвет раствора, который воспринимается глазом, обусловлен лучами светового потока, которые не поглощаются данным раствором. Основными оптическими характеристиками окрашенного раствора являются его окраска и интенсивность этой окраски. Окраска растворов может возникнуть как при непосредственном растворении анализируемых веществ (перманганат калия, дихромат калия, медный купорос), так и при добавлении некоторых реактивов, дающих окрашенное соединение с определенным ионом, например при добавлении к растворам солей Fe^{3+} раствора роданида калия образуется окрашенный в кроваво-красный цвет роданид железа (III).

За меру интенсивности окраски в фотоколориметрии принимают оптическую плотность D; она определяется как

логарифм отношения интенсивности падающего света I^o к интенсивности света I, прошедшего через раствор:

$$D = lg\frac{I^o}{I}$$

Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии (светопоглощение таких растворов одинаковое) (закон Бугера (1729), Ламберта (1760) и Бера (1852)). В соответствии с данным раствором оптическая плотность связана с концентрацией раствора и толщиной его слоя:

$$I = I^o \cdot 10^{-\varepsilon c l}$$

где:

I — интенсивность света

I^o — интенсивность исходного источника

ε — коэффициент поглощения

l — толщина слоя раствора

c — концентрация вещества

Или

$$D = lg\frac{I^o}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l = k \cdot c,$$

где, k — молярный коэффициент поглощения (показывает, какая часть светового потока поглощается слоем раствора толщиной 1,0 см при концентрации 1 моль/л).

В фотоколориметрии поглощение света измеряют главным образом в видимой области спектра, реже — в ближних УФ и ИК областях (т. е. в интервале длин волн от ~ 315 до ~ 980 нм), для выделения нужного участка спектра (шириной 10...100 нм) используют узкополосные светофильтры. Приборами для фотоколориметрии служат фотоэлектроколориметры (ФЭК), характеризующиеся простотой оптической и электрической схем (рис. 1, 2).

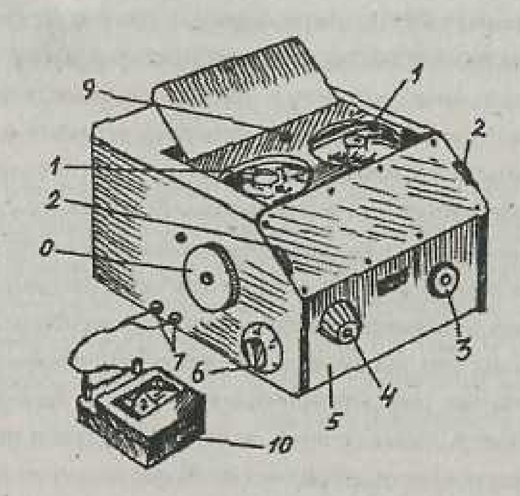


Рис. 1. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М:
1 — держатели кювет; 2 — индексы барабанов; 3 — рукоятка светофильтров; 4 — фотометрический клин точной настройки; 5 — фотометрический клин грубой настройки; 6 — переключатель чувствительности; 7 — гнездо для включения гальванометра; 8 — измерительный барабан; 9 — рукоятка шторки, прикрывающей световые пучки; 10 — гальванометр

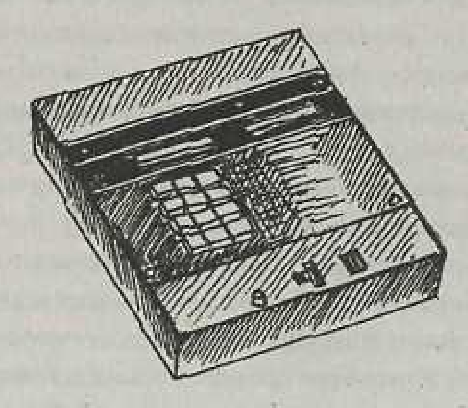


Рис. 2. Фотоэлектрокалориметр лабораторный, марки МКФМ-02

Большинство ФЭК имеет набор из 10 — 15 светофильтров и представляет собой двухлучевые приборы, в которых пучок света от источника излучения (лампа накаливания, редко ртутная лампа) проходит через светофильтр и делитель светового потока (обычно призму), который делит пучок на два, направляемые через кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения. После кювет параллельные световые пучки проходят через калиброванные ослабители (диафрагмы), предназначенные для уравнивания интенсивностей световых потоков, и попадают на два приемника излучения (фотоэлементы), подключенные по дифференциальной схеме к нуль-индикатору (гальванометр, индикаторная лампа). Недостаток приборов — отсутствие монохроматора, что приводит к потере селективности измерений; достоинства — простота конструкции и высокая чувствительность благодаря большой светосиле. Измеряемый диапазон оптической плотности составляет приблизительно 0,05 — 3,0, что позволяет определять многие элементы и их соединения в широком интервале содержаний — от ~ 10^{-6} до 50 % по массе. Для дополнительного повышения чувствительности и селективности определений существенное значение имеет подбор реагентов, образующих интенсивно окрашенные комплексные соединения с определяемыми веществами, выбор состава растворов и условий измерений. Погрешности определения составляют около 5 %.

Измерения на приборе ФЭК-М можно выполнить одним из следующих способов %.

1-й способ. В правый пучок света помещают кювету с исследуемым раствором, а в левый — с растворителем (или с дистиллированной водой). Указатель отсчетов левого барабана ставят на нулевое деление по шкале оптической плотности (на отсчетном барабане две шкалы: черная — шкала светопропускания, красная — шкала оптической плотности). На левый фотоэлемент будет падать интенсивный пу-

чок света, так как он прошел через бесцветный растворитель — воду. Сила тока, идущая от фотоэлементов на гальванометр, будет неодинакова, и его стрелка отклонится от нулевого деления шкалы. Вернуть стрелку в нулевое положение — значит уравнять интенсивность световых потоков, падающих на фотоэлементы. Это достигается введением фотометрического клина, что осуществляется вращением соответствующих рукояток до тех пор, пока стрелка не вернется в нулевое положение. Затем в правый пучок света вводится кювета с растворителем, стрелка гальванометра отклоняется, так как теперь интенсивность светового потока, падающего на левый фотоэлемент, больше, чем на правый. Нарушенное равновесие восстанавливают, меняя ширину щели вращением измерительного барабана. Когда стрелка гальванометра устанавливается на нулевом делении, по левому барабану производят отсчет показаний оптической плотности. Измерения повторяют трижды и берут среднее значение оптической плотности.

2-й способ. На пути правого и левого пучков света помещают кюветы с растворителем. Указатель правого барабана устанавливают на нулевое деление шкалы оптической плотности. Щелевая диафрагма при этом раскрыта минимально. Левый поток света будет интенсивнее правого, ослабленного диафрагмой. Введением оптического клина ослабляют левый световой поток и устанавливают стрелку гальванометра на нуль. В правый пучок света вводят кювету с исследуемым раствором. Правый пучок света еще более ослабляется, и стрелка гальванометра отклоняется от нулевого деления. Чтобы восстановить нарушенное равновесие, раскрывают щель диафрагмы, этого добиваются вращением измерительного барабана до тех пор, пока стрелка не встанет на нуль. Отсчет оптической плотности производят по красной шкале правого барабана. Измерения повторяют трижды и берут среднее значение оптической плотности.

Работа с прибором ФЭК-56. Главное отличие ФЭК-56 от ФЭК-М состоит в том, что фотоэлементы подключены к индикаторной лампе с изменяемым раскрытием сектора. Момент компенсации фототоков отвечает смыканию сектора. Кроме того, в приборе имеются два источника света: лампа накаливания и ртутно-кварцевая лампа сверхвысокого давления, что расширяет диапазон работы от 315 до 630 нм.

Прибор снабжен набором светофильтров, которые могут быть введены по мере надобности. Работа на приборе состоит из следующих операций.

1. Включают прибор в сеть и специальной ручкой устанавливают нужный светофильтр.
2. Проверяют электрический нуль прибора.
3. Начинают измерение не ранее чем через 15 — 20 мин после включения прибора.
4. Устанавливают в левом световом потоке на все время измерений кювету с раствором сравнения. В правый поток помещают кюветы: с раствором сравнения и с исследуемым раствором (в кюветодержателе два гнезда, при помощи специальной ручки на пути светового потока можно ставить то одну, то другую кювету).
5. Устанавливают индекс правого барабана на «0» по шкале оптической плотности и в правый световой поток вводят кювету с исследуемым раствором.
6. Открывают фотоэлементы и вращением левого барабана добиваются смыкания сектора индикаторной лампы.
7. Закрывают шторкой фотоэлементы и в правом световом потоке заменяют кювету с исследуемым раствором на кювету с раствором сравнения.

8. Открывают фотоэлементы и вращением правого барабана добиваются смыкания сектора индикаторной лампы.

Отсчет оптической плотности производят по красной шкале правого барабана. Измерения повторяют трижды и берут среднее значение оптической плотности.

1.2 Визуально-колориметрический метод. Метод стандартных серий

Сущность колориметрического определения сводится к тому, что интенсивность окраски исследуемого раствора сравнивается визуально с интенсивностью окраски стандартных растворов. В методе стандартных серий растворы с точно известной концентрацией готовят в специальных градуированных пробирках с одинаковым цветом стекла и его толщиной, для измерений каждый раз берут один и тот же объем раствора. В такой же пробирке берут и раствор определяемого вещества. Затем сравнивают цвет исследуемого раствора с цветом стандартных растворов. Если интенсивность окраски исследуемого раствора совпадает с таковой для стандартного раствора, то концентрация определяемого вещества будет равна концентрации его в стандартном растворе. Иногда бывает так, что интенсивность окраски исследуемого раствора лежит где-то между интенсивностями окраски двух растворов с концентрациями C_1 и C_2. Например, интенсивность окраски исследуемого раствора с неизвестной концентрацией C_x больше, чем раствора с концентрацией C_1, но меньше, чем для раствора с концентрацией C_2. Тогда концентрацию неизвестного раствора определяют как среднее значение двух концентраций стандартных растворов: $C_x = (C_1 + C_2)/2$.

§ 2. Лабораторные работы фотометрического анализа

Работа 1

Определение содержания меди в растворе методом стандартных серий

Колориметрическое определение меди основано на том, что при взаимодействии с избытком аммиака ион Cu^{2+} переходит в комплексный ион аммиаката меди $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, окрашенный в сине-фиолетовый цвет. Интенсивность окраски анализируемого раствора сравнивают с интенсивностью окраски серии эталонных растворов с известным содержанием меди, приготовленных в колориметрических пробирках одинакового диаметра при одинаковых объемах растворов.

Выполнение работы

1. *Приготовление стандартного раствора сульфата меди.* Навеску 19,6410 г х. ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и растворяют сначала в 200 — 250 мл дистиллированной воды. Для предотвращения гидролиза соли раствор подкисляют приблизительно 3 мл H_2SO_4 (конц.) и перемешивают. Затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и еще раз перемешивают. Полученный раствор будет содержать 5 мг/мл меди.

2. *Приготовление серии эталонных растворов* (колориметрическая шкала). В шесть пронумерованных мерных колб вместимостью 100 мл из бюретки или при помощи градуированной пипетки вводят 1, 2, 3, 4, 5 и 6 мл стандартного раствора соли меди, что будет соответствовать 5, 10, 15, 20 и 30 мг меди. В каждую колбу мерным цилиндром добавляют по 5 мл раствора H_2SO_4 (1 : 4) и осторожно, по каплям, и

при интенсивном перемешивании по 30 мл раствора NH_4OH (1 : 1). Растворы окрашиваются в сине-фиолетовый цвет и сильно разогреваются, их охлаждают до комнатной температуры под струей водопроводной воды и доводят объемы растворов дистиллированной водой до метки.

В шесть пронумерованных колориметрических пробирок, находящихся в штативе, вводят по 10 мл (или по 20 мл) приготовленных растворов, чтобы получилась колориметрическая шкала из шести растворов с известной концентрацией меди, отличающихся интенсивностью окраски.

3. *Анализ контрольного раствора.* Получив контрольный раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл, добавляют в него 5 мл раствора серной кислоты (1 : 4), перемешивают и по каплям вводят 30 мл раствора NH_4OH (1 : 1). Колбу с раствором охлаждают до комнатной температуры и доводят объем получившегося сине-фиолетового раствора до метки дистиллированной водой. Хорошо перемешав раствор, 10 мл его переносят в колориметрическую пробирку и сравнивают интенсивность окраски исследуемого раствора с интенсивностью окраски эталонных растворов. Содержание меди в контрольном растворе будет таким же, как в эталонном растворе, имеющем ту же интенсивность окраски. Если интенсивность окраски исследуемого раствора является промежуточной между окрасками двух соседних эталонных растворов, то концентрация определяется как средняя величина между концентрациями эталонных растворов.

Пример. Интенсивность окраски исследуемого раствора лежит между окраской растворов 3 и 4. Зная, что раствор 3 содержит 15 мг, а раствор 4 — 20 мг меди в 100 мл раствора ее соли, вычисляем содержание меди в контрольном растворе: $(15 + 20)/2 = 17,5$ мг/100 мл меди.

Работа 2

Определение содержания никеля в растворе при помощи фотоэлектрокалориметра

Реактивы: стандартный раствор Т (Ж) = 0,02 мг/мл; диметилглиоксим, 1 %-ный раствор в 5 %-ном растворе KOH (или NaOH); 3 %-ный раствор персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$.

Определение основано на том, что ионы Ni^{2+} в щелочной среде, в присутствии окислителя (персульфат аммония, *бром или др.) образуют с диметилглиоксимом (реактив* Чугаева) внутрикомплексное соединение, окрашенное в оранжевый цвет.

Выполнение работы

1. *Приготовление стандартного раствора сульфата никеля.* Навеску 0,09572 г. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (х.ч.) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в 200 — 250 мл дистиллированной воды, подкисляют 2 — 3 каплями концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит 0,02 мг/мл Ni^{2+}.

2. *Построение калибровочного графика.* В пять пронумерованных мерных колб вместимостью 100 мл приливают из бюретки (или вводят градуированной пипеткой) соответственно 2, 4, 6, 8 и 10 мл стандартного раствора $NiSO_4$, что отвечает 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 и 0,20 мг никеля. В каждую колбу цилиндром отмеривают по 10 мл 5 %-ного раствора KOH, содержимое колб взбалтывают, добавляют по 10 мл 3 %-ного свежеприготовленного раствора персульфата аммония и вновь перемешивают. В каждую колбу добавляют по 10 мл 1 %-ного щелочного раствора диметилглиоксима,

растворы окрашиваются в красно-оранжевый цвет, их перемешивают и доводят объемы до метки дистиллированной водой. Через 10 мин после приготовления растворов приступают к измерению их оптической плотности на фотоэлектроколориметре. Измерения удобно вести в кювете с толщиной слоя раствора 30 мм, используя зеленый светофильтр (область пропускания 450 — 480 нм). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Измерив оптическую плотность всех пяти растворов, строят калибровочный график. На оси абсцисс откладывают содержание Ni^{2+}, на оси ординат — оптическую плотность.

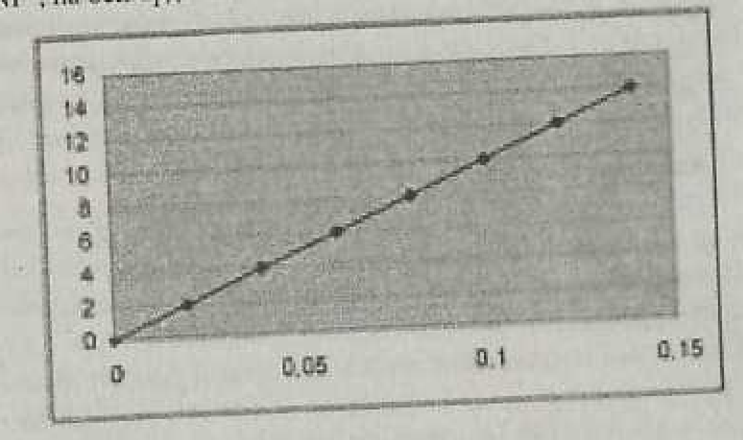


Рис. Пример градуировочного графика

3. *Определение концентрации контрольного раствора.* Получив контрольный раствор соли никеля в мерной колбе вместимостью 100 мл, приливают к нему 10 мл 5 %-ного раствора KOH, после перемешивания добавляют 10 мл 3 % -ного раствора персульфата аммония и, хорошо взболтав, приливают 10 мл 1 % -ного щелочного раствора диметилглиоксима. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую

плотность в кювете с толщиной слоя 30 мм, используя зеленый светофильтр. Измерения повторяют трижды и по среднему значению оптической плотности, используя калибровочный график, находят содержание никеля в 100 мл раствора. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Определяют концентрацию контрольного раствора, пользуясь градуировочным графиком.

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются физико-химические методы анализа от химических?
2. Что такое колориметрический метод анализа?
3. Как записывается и что выражает закон Бугера—Ламберта—Бера?
4. Что такое визуальный и фотоэлектрический методы колориметрического анализа?
5. Каков принцип работы фотоэлектроколориметра?
6. Что такое оптическая плотность раствора? Как ее выражают?
7. В чем состоит метод стандартных серий?
8. В каких координатах строят калибровочный график?
9. Как по калибровочному графику можно определить концентрацию исследуемого раствора?
10. Существуют два метода колориметрии: визуальный и фотоэлектрический. Какой из них точнее?

10. Зак. 1011

§ 3. Электрохимические методы анализа

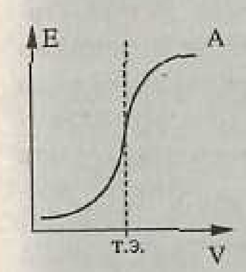
3.1 Потенциометрия и потенциометрическое титрование

Электрохимические методы анализа основаны на электрохимических процессах, протекающих на границе двух фаз (электрод—раствор). Электрохимические измерения проводят прямыми и косвенными методами. В прямых методах физическое свойство исследуемой системы является критерием содержания определяемого вещества. В косвенных методах (титрование) определенные свойства служат указателем (подобно индикатору) конца реакции взаимодействия анализируемого вещества или его заместителя с титрантом. Классифицируются электрохимические методы на основе физических свойств системы, интенсивность которых измеряется. Одним из важнейших электрохимических методов является потенциометрия. В основе потенциометрии лежит определение активности (концентрации) вещества (иона), основанное на измерении потенциала. Индикаторный электрод должен быть обратим к определяемому иону, а в случае исследования окислительно-восстановительных систем он должен быть электронообратимым и изготавливаться из инертного материала (платина, графит, стеклографит). Измерения проводятся относительно электрода сравнения с помощью потенциометра постоянного тока с большим входным сопротивлением, благодаря чему исключаются электродные электрохимические реакции и возникновение тока в системе. Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Это наблюдается, конечно, лишь тогда, когда хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса. Так, например, титрование по методу кислотно-основного взаимодействия может быть выполнено со стеклянным электродом. Определение

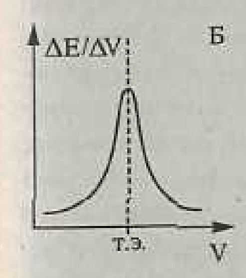
хлорида — с хлорсеребряным и т. д. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца.

Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего применяют каломельный или хлорсеребряный.

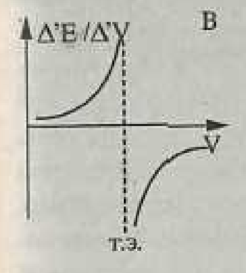
Определение точки эквивалентности



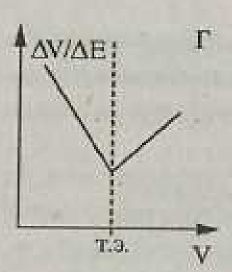
На рис. А представлена кривая титрования хлороводородной кислоты (HCl) гидроксидом натрия (NaOH). Она почти точно воспроизводит теоретическую кривую титрования сильной кислоты сильным основанием. Как видно, в точке эквивалентности происходит резкий скачок ЭДС, вызванный резким изменением потенциала индикаторного электрода. По этому скачку можно определить точку эквивалентности и потом рассчитать содержание хлороводородной кислоты.



Для нахождения точки эквивалентности часто строят дифференциальную кривую в координатах $\Delta E/\Delta V - V$ (рис. Б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности. Определение точки эквивалентности по дифференциальной кривой значительно точнее, чем по простой зависимости $E - V$.



Поскольку производная функции, имеющей максимум, в точке максимума равна нулю, вторая производная потенциала по объему (Δ^2E/Δ^2V) в точке эквивалентности будет равна нулю. Это свойство также используется для нахождения точки эквивалентности (рис. В).



В простом и удобном методе Грана точка эквивалентности определяется по графику в координатах ΔV/ΔE-V. Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна, а сама точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых (рис. Г). Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяя определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие линейности графика.

3.2 Полярография

Метод основан на измерении силы тока, возникающего при электролизе растворов, с применением рабочего электрода очень маленького размера, чаще всего ртутного капающего; раствор должен содержать избыток индифферентного электролита (фон). При изменении потенциала микроэлектрода меняется сила тока, проходящего через раствор. Зависимость силы тока от потенциала электрода, регистрируемая полярографом, называется полярограммой. При достижении определенного для каждого вещества значения потенциала происходит электровосстановление (или окисление) его, сопровождающееся увеличением силы тока в цепи, который приобретает практически постоянное значение, называемое предельным (диффузионным) током или высотой волны. Потенциал, при котором ток равен половине диффузионного, называется потенциалом полуволны (E1/2). По потенциалам полуволн определяют качественный состав раствора. Для количественных определений используют величину диффузионного тока *id* (высоту волны, *h*), которая прямо пропорциональна концентрации определяемого вещества $id = k \cdot C$. Основой количественного полярографического анализа является уравнение Ильковича, выражающее связь диффузионного тока с концентрацией вещества, природой электрохимической реакции и характеристиками электрода. На основании этого уравнения проводится количественный анализ одним из обычных методов — калибровочного графика, стандартного раствора, добавок.

3.3 Амперометричекое титрование

Этот метод имеет те же теоретические основы что и метод полярографии. Поскольку предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации электроактивного вещества, то по его изменению в процессе титрования можно судить об изменении содержания в растворе определяемого вещества, титранта или продукта реакции. Точка эквивалентности находится графически по кривой титрования, отражающей изменение диффузионного тока в зависимости от объема титранта. Форма кривой титрования и характер перегиба на ней, соответствующего точке эквивалентности, прежде всего зависит от потенциала микроэлектрода. Основным моментом является выбор потенциала для титрования, который должен соответствовать предельному току одного или двух участников химической реакции. Для этого необходимо четко представлять себе (уметь нарисовать) полярограммы определяемого вещества, титранта и продуктов реакции, если они электроактивны. Следует заметить, что в амперометрии наряду с ртутным капающим электродом, используемым в области отрицательных потенциалов (процессы восстановления), широко применяется вращающийся платиновый микроэлектрод, позволяющий работать при достаточно больших положительных значениях потенциала и исследовать процессы окисления.

3.4 Кулонометрия

Метод основан на измерении количества электричества, необходимого для полного окисления или восстановления определяемого вещества, и расчете его количества на основе закона Фарадея. Наиболее широко используется на практике два вида кулонометрии — прямая кулонометрия при постоянном потенциале и кулонометрическое титрование при постоянной силе тока. Первый из них применим для электрохимически активных веществ и основан на измерении количества электричества, необходимого для полного электропревращения определяемого вещества. Второй предполагает образование на электроде промежуточного вещества, которое химически взаимодействует с находящимся в растворе определяемым веществом. Количество электричества определяется по времени, затраченному на образование (генерирование) этого промежуточного вещества (титранта) от начала электролиза до окончания химической реакции в растворе. Характерной особенностью кулонометрии является то, что этот метод, в отличие от других физико-химических методов анализа, не требует для своего осуществления стандартных или титрованных растворов, так как здесь измеряется количество электричества, а не какое-либо свойство, связанное функциональной зависимостью с концентрацией вещества. Главными моментами в прямой кулонометрии при постоянном потенциале являются выбор потенциала электрода, определение момента окончания электролиза и способ определения количества электричества. Основным в кулонометрическом титровании является способ установления момента окончания химической реакции в растворе, для чего применяют как визуальные индикаторы, так и различные физико-химические методы (потенциометрия, амперометрия с двумя индикаторными электродами, фотометрия).

§ 4. Хроматографические методы анализа

Хроматография представляет собой метод разделения смеси веществ, основанный на различиях их физических или химических свойств, влияющих на распределение веществ между двумя фазами в условиях направленного движения одной (подвижной) фазы относительно другой (неподвижной). Хроматография может быть использована в аналитических, для установления качественного и (или) количественного состава смесей, или препаративных, для очистки или концентрирования веществ, целях. Существует ряд классификаций хроматографии в зависимости от используемых подвижных и неподвижных фаз, целей (препаративная, аналитическая, количественная, качественная), механизмов удерживания (адсорбционная, распределительная, ионообменная, эксклюзионная), вариантов проведения (колоночная, насадочная, капиллярная, плоскостная) и т. д., (табл. 12).

Таблица 12

Фаза		Название	
Подвижная	Неподвижная	По агрегатному состоянию	По механизму удерживания
1	2	3	4
Газ	Твердая	Газо-адсорбционная	Адсорбционная
Жидкость	Твердая	Жидкостно-адсорбционная	
Газ	Жидкая	Газо-жидкостная	Распределительная или абсорбционная
Жидкость	Жидкая	Жидкость-жидкостная	Распределительная или абсорбционная
Жидкость	Ионит	Ионообменная	

Качественной характеристикой в хроматографии является какой-либо параметр удерживания (время, объем, расстояние, фактор удерживания) или специфический отклик в процессе детектирования (цвет пятна, наличие сигнала селективного детектора и др.). В большинстве практически

используемых количественных определений наблюдается линейная зависимость сигнала детектора от количества определяемого вещества в пробе. При хроматографическом анализе применяются методы внешнего стандарта, калибровки, внутреннего стандарта, абсолютной калибровки, метод добавок, внутренней нормализации.

4.1 Плоскостная (тонкослойная и бумажная) хроматография

Тонкослойная хроматография проводится в тонком слое какого-либо сорбента, нанесенного на стеклянную или металлическую пластинку. Она применяется для быстрого разделения веществ, которое может быть основано на адсорбции, абсорбции или ионном обмене в зависимости от характера сорбента и растворителей. Разделение веществ методом распределительной хроматографии на бумаге основано на различии коэффициентов распределения этих веществ между двумя несмешивающимися жидкостями одна из которых находится в виде неподвижной фазы в порах бумаги (чаще всего вода). Качественной характеристикой в плоскостной хроматографии является фактор удерживания R_f, который определяется как отношение расстояния на бумаге (пластинке) от стартовой линии до центра пятна компонента к расстоянию от старта до фронта растворителя. Чем сильнее взаимодействует вещество с сорбентом, тем меньше значение R_f. Полуколичественные определения проводят на основании интенсивности пятен или их площади на бумаге или пластине.

Пример. При хроматографировании на бумаге величины R_f составили для вещества A 0,42, для вещества B 0,34, для вещества C 0,76. Какое из указанных веществ присутствует в исследуемом растворе, если в тех же условиях при пробеге

растворителя 9,5 см пятно оказалось на расстоянии 3,2 см от старта?

Решение. Рассчитываем величины фактора удерживания в анализиремой смеси:

$$R_f = \frac{3,2}{9,5} = 0,337.$$

Наиболее близкое значение $R_f = 0,34$ имеет вещество B, следовательно, исследуемый раствор содержит только B.

4.2 Ионообменная хроматография

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый обмен между ионами анализируемого раствора и ионогенными группами сорбента (ионита). Иониты представляют собой, как правило, полимерные органические соединения, содержащие функциональные группы, способные к обмену ионов. Иониты, способные к обмену катионов, называют катиониты (содержат сульфо-, карбоксильные, оксифенильные и другие аналогичные группировки). Аниониты — это ароматические или алифатические амины, а также четвертичные аммониевые основания, привитые к полимерной основе. Катионит, содержащий обменные ионы водорода, называют Н-формой катионита. Может быть катионит в солевой форме, когда он содержит способные к обмену катионы металлов. Анионит может находиться в ОН-форме или в форме, называемой хлоридной, карбонатной и др. Важным понятием в ионном обмене является обменная емкость, которая выражается максимальным количеством миллимоль эквивалентов ионов, которое может быть поглощено одним граммом ионита (измеряется ммоль/г). Различают динамическую и статическую обменную емкость. Последнюю определяют путем настаивания ионита с известным количеством кислоты или щелочи.

4.3 Газовая хроматография

Газовая хроматография применяется для разделения и анализа газов, жидкостей и твердых веществ с молярными массами приблизительно до 400 — 500 г/моль. В отличие от других видов хроматографии, газовая хроматография проводится при строго контролируемой температуре от 300 °C до отрицательных значений. При выходе из колонки детектором фиксируется какое-либо физическое или физико-химическое свойство элюата, зависящее от наличия в нем анализируемых веществ и записывается в виде хроматограммы, которая имеет вид пиков (в большинстве случаев). Качественной характеристикой в газовой хроматографии является время удерживания, относительное время удерживания, объем удерживания, относительный объем удерживания, расстояние удерживания на хроматограмме, индекс удерживания и др. Для количественного анализа применяются несколько различных приемов: метод абсолютной калибровки, метод внутреннего стандарта, метод простой нормировки, метод внутренней нормировки. Все они основаны на измерении какого-либо параметра (площади пика, высоты пика, произведения времени удерживания на высоту пика и т. д.), пропорционального концентрации.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Значения коэффициентов активности ионов при различной ионной силе раствора

Ионная сила	Коэффициенты активности			
	Однозарядные ионы	Двухзарядные ионы	Трехзарядные ионы	Четырехзарядные ионы
1	2	3	4	5
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,83
0,0002	0,98	0,94	0,87	0,77
0,0005	0,97	0,90	0,80	0,67
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,002	0,95	0,81	0,64	0,45
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,02	0,87	0,57	0,28	0,12
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003
0,3	0,66	-	-	-
0,5	0,62	-	-	-

Приложение 2

Плотность и концентрация растворов щелочей

Плотность при 15 °C	NH_3 в воде		NaOH в воде		KOH в воде	
	ω (%)	$C_н$	ω (%)	$C_н$	ω (%)	$C_н$
1	2	3	4	5	6	7
0,88	35,0	18,0	-	-	-	-
0,90	*28,3*	*15,0*	-	-	-	-
0,91	25,0	13,4	-	-	-	-
0,92	21,8	11,8	-	-	-	-
0,94	15,6	8,6	-	-	-	-
0,96	9,9	5,6	-	-	-	-
0,98	4,8	2,8	-	-	-	-
1,05	-	-	4,5	1,25	5,5	1,0
1,10	-	-	9,0	2,5	10,9	2,1
1,15	-	-	13,5	3,9	16,1	3,3
1,20	-	-	18,0	5,4	21,2	4,5
1,25	-	-	22,5	7,0	26,1	5,8
1,30	-	-	27,0	8,0	30,9	7,2
1,35	-	-	31,8	10,7	35,5	8,5

Приложение 3

Плотность и концентрация растворов некоторых кислот

Плотность при 15 °C	HCl		HNO_3		H_2SO_4	
	ω (%)	$C_н$	ω (%)	$C_н$	ω (%)	$C_н$
1	2	3	4	5	6	7
1,02	4,13	1,15	3,70	0,6	-	-
1,04	8,16	2,3	7,25	1,2	-	-
1,05	10,2	2,9	9,0	1,5	7,4	1,6
1,06	12,2	3,5	10,7	1,8	8,8	1,9
1,08	16,2	4,8	13,9	2,4	11,6	2,6
1,10	20,0	6,0	17,1	3,0	14,4	3,2
1,12	23,8	7,3	12,2	3,6	17,0	3,9

1	2	3	4	5	6	7
1,14	27,7	8,7	23,3	4,2	19,9	4,6
1,15	29,6	9,3	24,8	4,5	20,9	4,9
1,19	37,2	12,2	30,9	5,8	26,0	6,3
1,20	-	-	32,3	6,2	27,3	6,7
1,25	-	-	39,8	7,9	33,4	8,5
1,30	-	-	47,5	9,8	39,2	10,4
1,35	-	-	55,8	12,0	44,8	12,3
1,40	-	-	65,3	14,5	50,1	14,3
1,42	-	-	69,8	15,7	52,2	15,1
1,45	-	-	-	-	55,0	16,3
1,50	-	-	-	-	59,8	18,3
1,55	-	-	-	-	64,3	20,3
1,60	-	-	-	-	68,7	22,4
1,65	-	-	-	-	*73,0*	*24,6*
1,70	-	-	-	-	77,2	26,8
1,84	-	-	-	-	95,6	35,9

Приложение 4

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водных растворах

Комплексный ион	$К_н$	Комплексный ион	$К_н$
1	2	3	4
$[Ag(CN)_2]^-$	$8,0 \cdot 10^{-22}$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$
$[AlF_6]^{3-}$	$1,5 \cdot 10^{-20}$	$[Fe(CN)_6]_3^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-42}$
$[Al(OH)_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{-33}$	$[HgI_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-19}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
$[Cd(NH)_4]^{2+}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$

Приложение 5

***Произведение растворимости* труднорастворимых веществ (при комнатной температуре)**

Вещество	ПР	Вещество	ПР
1	2	3	4
$AgBr$	$5{,}3 \cdot 10^{-13}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
$AgCN$	$1{,}4 \cdot 10^{-16}$	HgS	$1{,}6 \cdot 10^{-52}$
$AgSCN$	$1 \cdot 10^{-17}$	Hg_2Cl_2	$1{,}3 \cdot 10^{-18}$
$AgCl$	$1{,}78 \cdot 10^{-10}$	$Mg(OH)_2$	$7{,}1 \cdot 10^{-12}$
Ag_2CO_3	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$	MgS	$2{,}0 \cdot 10^{-15}$
Ag_2CrO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	$Mn(OH)_2$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$	$NiCO_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
Ag_3PO_4	$1{,}3 \cdot 10^{-20}$	$Ni(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-15}$
$Al(OH)_3$	$3{,}2 \cdot 10^{-34}$	$PbCO_3$	$7{,}5 \cdot 10^{-14}$
$BaCO_3$	$4{,}0 \cdot 10^{-10}$	$PbCl_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
BaC_2O_4	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	$PbCrO_4$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
$BaCrO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	PbI_2	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$
$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	$Pb(OH)_2$	$7{,}9 \cdot 10^{-16}$
$CaCO_3$	$3{,}8 \cdot 10^{-9}$	PbS	$2{,}5 \cdot 10^{-27}$
CaC_2O_4	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	$PbSO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
$CaSO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	Sb_2S_3	$1{,}0 \cdot 10^{-30}$
CdS	$1{,}6 \cdot 10^{-28}$	H_2SiO_3	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
$Cr(OH)_3$	$6{,}3 \cdot 10^{-31}$	SnS	$2{,}5 \cdot 10^{-27}$
$Cu(OH)_2$	$8{,}3 \cdot 10^{-20}$	$SrCO_3$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
CuS	$6{,}3 \cdot 10^{-36}$	SrC_2O_4	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$
$FeCO_3$	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$	$SrSO_4$	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
$Fe(OH)_2$	$7{,}1 \cdot 10^{-16}$	$Zn(OH)_2$	$1{,}4 \cdot 10^{-17}$
$Fe(OH)_3$	$6{,}3 \cdot 10^{-38}$	ZnS	$8 \cdot 10^{-26}$

Приложение 6

Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем: (г) — газ, (ж) — жидкость, (тв) — твердое вещество

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	j0, В
1	2	3	4
Li^{+}	Li (тв)	$Li^{+} + \bar{e} \leftrightarrow Li$	-3,02
K^{+}	K (тв)	$K^{+} + \bar{e} \leftrightarrow K$	-2,92
Ba^{+2}	Ba (тв)	$Ba^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Ba$	-2,90
Ca^{+2}	Ca (тв)	$Ca^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Ca$	-2,87
Na^{+}	Na (тв)	$Na^{+} + \bar{e} \leftrightarrow Na$	-2,71
Mg^{+2}	Mg (тв)	$Mg^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Mg$	-2,34
Al^{+2}	Al (тв)	$Al^{+3} + 3\bar{e} \leftrightarrow Al$	-1,67
Mn^{+2}	Mn (тв)	$Mn^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Mn$	-1,05
SO_4^{-2}	SO_3^{-2}	$SO_4^{-2} + 2\bar{e} + H_2O \leftrightarrow SO_3^{-2} + 2OH^{-}$	-0,90
NO_3^{-}	NO_2 (г)	$NO_3^{-} + \bar{e} + H_2O \leftrightarrow NO_2 + 2OH^{-}$	-0,85
Zn^{+2}	Zn (тв)	$Zn^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Zn$	-0,76
Cr^{+3}	Cr (тв)	$Cr^{+3} + 3\bar{e} \leftrightarrow Cr$	-0,71
AsO_4^{-3}	AsO_2^{-}	$AsO_4^{-3} + 2\bar{e} + 2H_2O \leftrightarrow AsO_2^{-} + 4OH^{-}$	-0,71
$Fe(OH)_3$	$[Fe(OH)_2]$ (тв)	$Fe(OH)_3 + \bar{e} \leftrightarrow Fe(OH)_2 + OH^{-}$	-0,56
Fe^{+2}	Fe (тв)	$Fe^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Fe$	-0,44
Cd^{+2}	Cd (тв)	$Cd^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Cd$	-0,40
Co^{+2}	Co (тв)	$Co^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Co$	-0,28
Ni^{+2}	Ni (тв)	$Ni^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Ni$	-0,25
NO_3^{-}	NO (г)	$NO_3^{-} + 3\bar{e} + 2H_2O \leftrightarrow NO + 4OH^{-}$	-0,14
Sn^{+2}	Sn (тв)	$Sn^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Sn$	-0,14
Pb^{+2}	Pb (тв)	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Pb$	-0,13
CrO_4^{-2}	$Cr(OH)_3$	$CrO_4^{-2} + 2\bar{e} + 4H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^{-}$	-0,12
$2H^{+}$	H_2	$2H^{+} + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2$	0,00
NO_3^{-}	NO_2^{-}	$NO_3^{-} + 2\bar{e} + H_2O \leftrightarrow NO_2^{-} + 2OH^{-}$	+0,01
S (тв)	H_2S	$S + 2\bar{e} + 2H^{+} \leftrightarrow H_2S$	+0,14

1	2	3	4
Sn^{+4}	Sn^{+2}	$Sn^{+4} + 2\bar{e} \leftrightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$Co(OH)_3$	$Co(OH)_2$	$Co(OH)_3 + \bar{e} \leftrightarrow Co(OH)_2 + OH^-$	+0,20
SO_4^{-2}	H_2SO_3	$SO_4^{-2} + 2\bar{e} + 4H^+ \leftrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,20
Cu^{+2}	Cu (тв)	$Cu^{+2} + 2\bar{e} \leftrightarrow Cu$	+0,34
Co^{+3}	Co (тв)	$Co^{+3} + 3\bar{e} \leftrightarrow Co$	+0,43
H_2SO_3	S (тв)	$H_2SO_3 + 4\bar{e} + 4H^+ \leftrightarrow S + 3H_2O$	+0,45
$Ni(OH)_3$	$Ni(OH)_2$	$Ni(OH)_3 + \bar{e} \leftrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
ClO_4^-	Cl^-	$ClO_4^- + 8\bar{e} + 4H_2O \leftrightarrow Cl^- + 8OH^-$	+0,51
I_2	$2I^-$	$I_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2I^-$	+0,53

Приложение 7

Константы диссоциации слабых электролитов (при 25 °С)

Название электролита	Формула	Выражение для константы диссоциации	$K_д$
1	2	3	4
Азотистая кислота	HNO_2	$K = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Борная кислота (орто)	H_3BO_3	$K_1 = \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]}$ $K_2 = \frac{[H^+][HBO_3^{2-}]}{[H_2BO_3^-]}$	$7,1 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-13}$
Борная кислота (тетра)	$H_2B_4O_7$	$K = \frac{[H^+][HB_4O_7^-]}{[H_2B_4O_7]}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная кислота	HCOOH	$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$ $K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$

1	2	3	4
Сероводородная кислота	H_2S	$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$ $K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$
Синильная кислота	HCN	$K = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1 = \frac{[H^+][CO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ $K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$
Фосфорная кислота (орто)	H_3PO_4	$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+][PO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ $K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,0 \cdot 10^{-13}$
Щавелевая кислота	$(COOH)_2$	$K_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид аммония	NH_4OH	$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Вода	H_2O	$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$	$1,86 \cdot 10^{-16}$

Содержание

Среднее профессиональное образование

Саенко Ольга Евгеньевна

Аналитическая химия

Учебник для средних специальных учебных заведений

Ответственный редактор Э. Юсупянц
Корректор Т. Лавронченко
Оформление обложки: Ю. Ханукаева
Компьютерная верстка: М. Елфимова

Сдано в набор 28.09.2008. Подписано в печать 30.11.2008.
Формат $84 \times 108^1/_{32}$. Бумага типографская № 2.
Печать офсетная. Тираж 3000. Заказ 1011.

ООО «Феникс»
344082, г. Ростов-на-Дону, пер. Халтуринский, 80
Отпечатано с готовых диапозитив в ЗАО «Книга»
344019, г. Ростов-на-Дону, ул. Советская, 57

Качество печати соответствует предоставленным диапозитивам.